

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



SISTEMA FOTOCATALITICO PARA LA DEGRADACION
DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA:
DISEÑO Y FUNCIONALIZACION DEL REACTOR SOLAR.

Por

JANETH FLORES CASTILLO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

MAYO, 2009

T
TD433
F5
2009
c.1



1090020082

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



T
TD433
F5
2009
C.1

SISTEMA FOTOCATALITICO PARA LA DEGRADACION
DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA:
DISEÑO Y FUNCIONALIZACION DEL REACTOR SOLAR.

Por

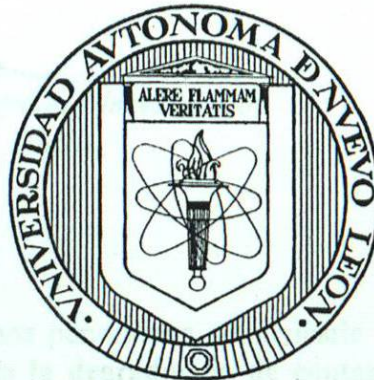
JANETH FLORES CASTILLO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

MAYO, 2009

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



T
TD433
F5
2009
c.1

**SISTEMA FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN
DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA:
DISEÑO Y FUNCIONALIZACIÓN DEL REACTOR SOLAR.**

Por

JANETH FLORES CASTILLO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con especialidad en
Ingeniería Ambiental**

Mayo 2009



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

OFICIO EM-32/2009

Dr. Pedro L. Valdez Tamez

Subdirector Estudios de Posgrado e Investigación

Facultad de Ingeniería Civil, UANL

Estimado Dr. Valdez Tamez:

Por medio de la presente, nos permitimos comunicarle que se ha concluido la tesis: **"Sistema fotocatalítico para la degradación de contaminantes presentes en agua: Diseño y funcionalización del reactor solar"**, la cual ha sido realizada por el estudiante de la Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental **Ing. Janeth Flores Castillo** dirigida por un servidor y co-dirigida por el **Dr. Zaldivar Cadena**. Por tal motivo, solicitamos de la manera más atenta la **EVALUACIÓN** de la misma a través del comité correspondiente.

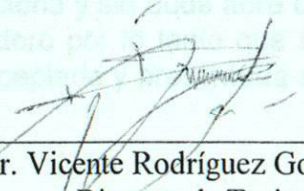
Finalmente, de acuerdo con el protocolo oficial de nuestra institución, para la aprobación de Tesis de Maestría, se anexa a la presente dos ejemplares impresos en papel reciclado para que sean turnados a los evaluadores que el comité designe.

Agradeciendo de antemano las atenciones prestadas, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración y en espera de su respuesta, nos despedimos enviándole un afectuoso saludo.

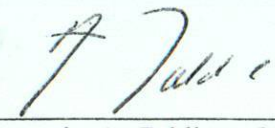
ATENTAMENTE

"ALERE FLAMMAM VERITATIS"


Cd. Universitaria, a 17 de Marzo de 2009



Dr. Vicente Rodríguez González
Director de Tesis



Dr. Antonio A. Zaldivar Cadena
Co-Director de Tesis

Recibi
Rmimo T.
17/03/09


c.c.p: Departamento de Eco-materiales y Energía.

Marzo 28 del 2009

Dr. Pedro L. Valdez Taméz
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Estimado Dr. Valdez:

En referencia a su invitación para evaluar la tesis "SISTEMA FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA: DISEÑO Y FUNCIONALIZACIÓN DEL REACTOR SOLAR que presenta JANETH FLORES CASTILLO como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRIA EN CIENCIAS con especialidad en Ingeniería Ambiental me permito emitirle mi opinión.

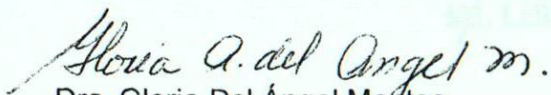
La aplicación de la energía solar para con objetivos de purificación de medios acuosos contaminados es de gran interés y requiere del diseño de eficientes reactores solares, y he encontrado que la tesis que presenta la alumna Flores Castillo tiene un alto grado de originalidad y eficiencia en para la solución del problema antes planteado.

En los antecedentes hay un enfoque regional que plantea la importancia de la aplicación de reactores solares para la eliminación de colorantes en los efluentes acuosos provenientes de la industria textil. La combinación de un reactor solar y el uso de fotocatalizadores dan a la tesis un alto grado de complejidad.

En especial la detallada descripción de la construcción de reactor solar contiene una gran información que permitirá sin duda a la alumna a resolver problemas similares para aplicaciones diferentes.

La eficiencia del reactor solar objetivo primordial de la tesis en la fotodegradación de colorantes es altamente satisfactoria y sin duda abre una línea de investigación que será altamente rentable. Considero por lo tanto que tesis cumple ampliamente los requisitos de calidad para ser aceptada y presentada ante la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Atentamente



Dra. Gloria Del Ángel Montes
Investigador Nacional Nivel III



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
DIRECCIÓN

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
Presente. -

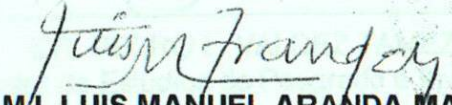
Estimado Dr. Valdez:

En atención al oficio que me ha hecho llegar informándome que he sido asignado evaluador de la tesis del trabajo **"Sistema fotocatalítico para la degradación de contaminantes presentes en agua: diseño y funcionalización del reactor solar"**, el cual es presentado por la **ING. JANETH FLORES CASTILLO**, como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Una vez que he leído y evaluado el trabajo, me permito comentarle que el documento cumple con las características de una tesis de maestría, además se reconoce la calidad científica de los resultados. Por lo tanto, no tengo ningún inconveniente para que este documento quede **APROBADO**.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

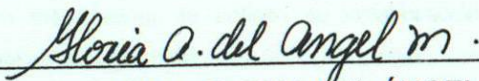
ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria, a 23 de abril de 2009.


M.I. LUIS MANUEL ARANDA MALTEZ
Director

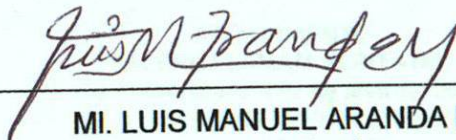
C.c.p. Archivo

**“SISTEMA FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA:
DISEÑO Y FUNCIONALIZACIÓN DEL REACTOR SOLAR”**

Aprobación de la Tesis:



DRA. GLORIA DEL ÁNGEL MONTES
Evaluador



MI. LUIS MANUEL ARANDA MALTEZ
Evaluador


DR. VICENTE RODRÍGUEZ GONZÁLEZ
Director de tesis

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



ING. LAZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de

Archivo de la UANL

PRESENTE -

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la Ing. Janeth Flores Castillo, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 22 de abril del 2009



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION

DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

C.c.p. Archivo

Rtp.

Cd. Universitaria, CP 66500,
San Nicolás de los Garza, Tlaxcala, México
Teléfono: 241 4375 1976, 8332 1052

AGRADECIMIENTOS

Primeramente le doy gracias a Dios por haberme guiado en el buen camino durante toda mi vida y haberme dado la fortaleza para desarrollar este proyecto tan importante en mi etapa de superación profesional.

Agradezco a mis familiares, a mis padres que siempre me han apoyado en mis proyectos personales, alegrías y fracasos, a mis hermanos Selen, Liz, Chuy, Vero y Gabriel, a mis sobrinos, a mi abuelita y tíos por su apoyo e interés que han mostrado no sólo durante el desarrollo de este trabajo sino siempre.

Se le agradece a la Facultad de Ingeniería Civil, especialmente al director MI Luis Manuel Aranda Maltez por haber brindado el financiamiento para llevar a cabo el desarrollo del proyecto de tesis.

Agradezco también al Departamento de mantenimiento del Instituto de Ingeniería Civil, especialmente a los señores Silverio, Juan y Moisés quienes realizaron la construcción del trabajo.

Agradezco al Departamento de Ecomateriales y Energía por brindar la infraestructura adecuada a esta investigación.

Un especial agradecimiento a todos mis compañeros del Departamento de Ecomateriales por brindarme apoyo cuando lo necesité en el momento.

Agradezco a mis asesores, Dr. Vicente Rodríguez González y Dr. Antonio Zaldivar Cadena, por el apoyo y paciencia, además de ser los guías que hicieron posible la realización de este trabajo de investigación.

También le doy gracias a mi amiga Erika y Sr. Ramiro que me han brindado apoyo para salir adelante con el proyecto y al personal de la biblioteca a Marichuy y Elena por la disposición del material bibliográfico que siempre estuvo a mi alcance durante mi estudio y por su amistad.

RESUMEN

Janeth Flores Castillo

Fecha de graduación: Mayo, 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: SISTEMA FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUA: DISEÑO Y FUNCIONALIZACIÓN DEL REACTOR SOLAR.

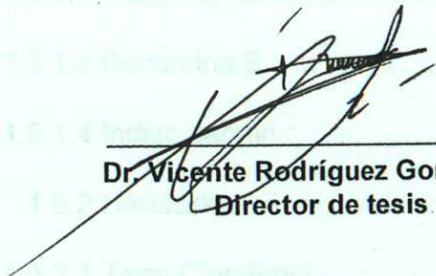
No. de páginas: 183

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental.

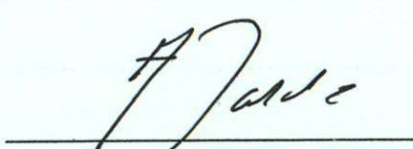
Área de estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método de Estudio: La turbidez y coloración de aguas residuales provoca el fenómeno de eutroficación que afecta grandemente a la fauna ribereña. El tratamiento de esta agua que generalmente proviene de las industrias que emplean colorantes en sus procesos, es costoso, de alto consumo energético y poco eficiente debido a que la naturaleza de sus colorantes es recalcitrante y xenobiótico. El empleo de reactores solares para la depuración de este tipo de efluentes es una tecnología ecológica, económica y sustentable que está siendo desarrollada en la actualidad. En este proyecto de tesis se hizo el diseño, construcción y evaluación de un sistema de degradación que aprovecha la alta irradiación solar del AMM, empleando materiales comunes y económicos. El objetivo específico de este proyecto es proponer la depuración con irradiación solar como una operación unitaria alterna y viable para la eliminación de contaminantes recalcitrantes y xenobióticos que son difícilmente removidos por las tecnologías tradicionales (biodegradación, ozonización etc.) que generan productos secundarios o el empleo de otros aditivos tóxicos. Se efectuó una revisión bibliográfica del estado del arte del diseño de reactores con concentradores solares que permitió encontrar y adecuar el diseño más apropiado a las condiciones meteorológicas del AMM. Adicionalmente, se construyó un prototipo de la conceptualización que tuvo como finalidad establecer la geometría más apropiada y las ubicaciones óptimas de alimentación, inyección de aire y conducción alterna (bypass) del sistema. Se realizaron pruebas preliminares para determinar el efecto de la temperatura máxima en la operación del concentrador solar considerando las condiciones climáticas del AMM. Se efectuó la construcción del sistema con materiales convencionales más óptimos. Se efectuaron pruebas de hermeticidad y monitoreo de la temperatura interna para establecer el comportamiento del sistema. Se eligieron cuatro colorantes orgánicos como moléculas modelo y dos herbicidas para evaluar la eficiencia del sistema desarrollado. Paralelamente se efectuó bajo las mismas condiciones, una prueba de degradación empleando una botella de vidrio para simular un reactor de tipo batch. Finalmente, se estudiaron los resultados especialmente la irradiación solar, inyección de aire y la recirculación del efluente para confirmar que el empleo de reactores solares es una alternativa real y viable como operación unitaria en el tratamiento de aguas residuales.

Contribuciones y Conclusiones. En general, la eficiencia de procesos fotoquímicos se realiza modificando los reactivos e incrementando la potencia de irradiación de las lámparas sin considerar optimizar la geometría y los puntos más apropiados para la alimentación, burbujeo de aire y salidas de los efluentes así como su mantenimiento preventivo y correctivo. Los datos meteorológicos proporcionados por el Sistema Integral de Monitoreo Ambiental de Nuevo León (irradiación solar, porcentaje de humedad y temperatura ambiente) permitieron estudiar su efecto sobre el porcentaje de decoloración-descomposición de cada molécula evaluada, concluyendo que no existe un efecto directo de la nubosidad sobre la eficiencia de la depuración. Por otro lado, no se encontró que la temperatura interna alcanzada en el reactor solar tuviera un efecto directo que influyera en la eficiencia de degradación y/o estabilidad de los contaminantes orgánicos. En general, los colorantes orgánicos presentaron un tiempo de vida media menores que los obtenidos para los herbicidas. Prácticamente todos los colorantes y herbicidas evaluados presentaron un comportamiento cinético de pseudo primer orden. El menor tiempo de vida media se obtuvo con el colorante eosina amarillenta que contiene un solo ion (Br^-) en su estructura química y los tiempos de vida media son mayores cuando existen más de dos iones en la estructura química del contaminante orgánico. La evaluación de compuestos orgánicos incoloros en solución como el caso de los herbicidas estudiados permitió constatar que bajo irradiación solar coexisten reacciones de decoloración y de descomposición. La sinergia de la concentración de la irradiación solar, el flujo continuo y de la inyección de aire empleadas en el sistema de depuración solar permitió incrementar el volumen degradado por minuto. En general, el sistema dual diseñado y construido en las instalaciones del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL y en base a los resultados experimentales obtenidos es una opción viable y económica para la depuración de aguas residuales provenientes de la industria textil y de campos agrícolas.



Dr. Vicente Rodríguez González
Director de tesis



Dr. Antonio A. Zaldivar Cadena
Co-Director de tesis

INDICE

	Página
Introducción.....	1
Capítulo	
1 Antecedentes.....	3
1.1 Calidad del agua en la República Mexicana.....	3
1.1.1 Calidad del agua en la ciudad de Monterrey y área metropolitana.....	7
1.2 La industria textil en la contaminación del agua.....	9
1.3 Métodos de depuración de aguas comúnmente usados provenientes de la industria textil.....	11
1.4 Procesos de Oxidación Avanzada.....	12
1.4.1 Proceso de fotólisis.....	15
1.5 Contaminantes orgánicos.....	18
1.5.1 Colorantes textiles.....	18
1.5.1.1 Rojo alizarin S.....	19
1.5.1.2 Eosina amarillenta.....	20
1.5.1.3 Rodamina B.....	21
1.5.1.4 Indigo carmin.....	21
1.5.2 Herbicidas.....	22
1.5.2.1 Tetra-Clorofenol.....	22
1.5.2.2 Diuron.....	23
1.6 Reactores en la depuración de aguas residuales.....	25
1.6.1 Estado del arte.....	25
1.7 Tipo de reactores.....	29
1.7.1 Reactores que emplean lámparas.....	29

INDICE

	Página
1.7.2 Reactores con concentradores o captadores solares.....	30
1.7.3 Reactores a gran escala.....	34
1.8 Principales variables en el proceso de depuración.....	38
1.9 Conclusión del capítulo.....	44
1.10 Bibliografía.....	45
 2 Conceptualización del diseño y construcción.....	 50
2.1 Concepto del reactor dual solar-artificial.....	50
2.2 Dimensionamiento y selección de materiales del sistema dual.....	51
2.2.1 Reactor de tubos concéntricos.....	51
2.2.2 Reactor solar.....	54
2.2.3 Concentrador parabólico.....	57
2.2.4 Sistema de inclinación del concentrador parabólico.....	59
2.2.5 Mueble de soporte.....	59
2.3 Descripción del funcionamiento del sistema dual.....	65
2.4 Metodología experimental.....	68
2.4.1 Prototipo de diseño del sistema dual.....	68
2.4.2 Pruebas experimentales preliminares.....	71
2.4.2.1 Pruebas en el laboratorio (vórtice).....	71
2.4.2.2 Pruebas de temperatura máxima y evaporación del agua.....	71
2.4.3 Pruebas de sedimentación de hidróxido de calcio y TiO_2 en vaso de precipitado.....	73
2.4.3.1 Prueba experimental con hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	73

INDICE

Página

2.4.3.2 Pruebas con Dióxido de Titanio (TiO_2).....	74
2.4.4 Conclusión.....	76
2.5 Conceptualización de la construcción del sistema dual.....	76
2.5.1 Fabricación de los reactores de vidrio.....	77
2.5.2 Mueble de soporte.....	77
2.5.3 Concentrador parabólico.....	77
2.5.4. Instalación de los componentes del sistema dual.....	78
2.6 Pruebas experimentales en el reactor solar.....	82
2.6.1 Pruebas preliminares.....	82
2.6.2 Pruebas de fotólisis.....	84
2.6.2.1 Preparación de soluciones modelos de contaminantes orgánicos para pruebas en el reactor solar.....	84
2.6.2.2 Pruebas en el reactor solar.....	85
2.6.2.3 Pruebas experimentales comparativas con el reactor solar.....	92
2.6.2.4 Prueba experimental preliminar con mucha adsorción.....	93
2.7 Bibliografía.....	96
3 Resultados y discusión.....	97
3.1 Diseño del sistema dual.....	97
3.2 Pruebas experimentales preliminares previo al monitoreo.....	97
3.2.1 Efecto de evaporación del agua.....	97
3.2.2 Pruebas de adherencia.....	100
3.2.2.1 Pruebas hidróxido de calcio y TiO_2	100
3.3 Construcción del sistema dual.....	101

INDICE

Página

3.4 Pruebas preliminares en el reactor solar.....	101
3.4.1 Pruebas con agua desionizada.....	101
3.5 Evaluaciones de decoloración-descomposición de contaminantes orgánicos en agua realizadas en el reactor solar.....	102
3.5.1 Colorantes orgánicos.....	103
3.5.1.1 Rojo alizarin S.....	103
3.5.1.1.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.....	104
3.5.1.1.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.....	107
3.5.1.1.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.....	109
3.5.1.1.4 Discusión y conclusión.....	112
3.5.1.2 Eosina amarillenta.....	115
3.5.1.2.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.....	116
3.5.1.2.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.....	118
3.5.1.2.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.....	120
3.5.1.2.4 Discusión.....	122
3.5.1.3 Rodamina B.....	126
3.5.1.3.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.....	127
3.5.1.3.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.....	129
3.5.1.3.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.....	131
3.5.1.3.4 Discusión.....	133
3.5.1.4 Índigo Carmin.....	138
3.5.1.4.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.....	139
3.5.1.4.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.....	141
3.5.1.4.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.....	143

INDICE

	Página
3.5.1.4.4 Discusión.....	145
3.5.2 Herbicidas.....	149
3.5.2.1 Tetra-clorofenol.....	150
3.5.2.1.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.....	153
3.5.2.1.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.....	154
3.5.2.1.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.....	157
3.5.2.1.4 Discusión.....	156
3.5.2.2 Diuron.....	160
3.5.2.2.2 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.....	161
3.5.2.2.3 Prueba No. 2 efectuada en la botella de vidrio.....	163
3.5.2.2.4 Discusión.....	165
3.6 Conclusión del capítulo.....	168
3.7 Bibliografía.....	172
Conclusiones.....	174
Recomendaciones.....	177
Anexo.....	179
1 Normas empleadas para regular la calidad de agua en México.....	179
2 Especificaciones de bomba para flujo de agua.....	181
3 Planos.....	182
3a Plano general.....	182
3b Plano de detalles.....	183

Lista de tablas

	Página
Tabla 1.1 Descargas no municipales (se incluyen descargas industriales), 2007.....	5
Tabla 1.2. Tipos de tratamiento de aguas residuales industriales, 2007.....	6
Tabla 1.3 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.....	14
Tabla 1.4 Características de los colorantes y pesticidas.....	24
Tabla 2.1 Valores de los parámetros de diseño del concentrador parabólico..	58
Tabla 2.2 Características de los contaminantes orgánicos utilizados en las pruebas de fotólisis.....	85
Tabla 3.1 Datos generales del monitoreo de la temperatura en el vaso de precipitado y botellón de plástico.....	98
Tabla 3.2 Valores mínimos y máximos de temperatura presentada en el reactor solar y condiciones meteorológicas durante los días de prueba.....	102
Tabla 3.3 Valores obtenidos de las pruebas evaluadas en el reactor solar y en la botella de vidrio del colorante rojo alizarin S.....	112
Tabla 3.4 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del colorante eosina amarillenta.....	123
Tabla 3.5 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del colorante rodamina B.....	133
Tabla 3.6 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del colorante indigo carmin.....	146
Tabla 3.7 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del herbicida 4-clorofenol.....	156
Tabla 3.8 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del herbicida diuron.....	165
Tabla 3.9 Resumen de resultados de cada molécula modelo.....	168

Lista de tablas

Página

Tabla I	Límites máximos permisibles para contaminantes.....	179
Tabla II	Límites máximos permisibles para contaminantes de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.....	180
Tabla III	Límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas.....	180
Tabla IV	Características de la bomba de agua de voluta semisumergible con impulsor.....	181

Lista de figuras

	Página
Figura 1.1 Aguas residuales tratadas provenientes de la Industria, periodo de 1996 a 2007.....	5
Figura 1.2 Tipos de métodos de tratamiento de agua residual.....	6
Figura 1.3 Reutilización del agua municipal y no municipal año 2007.....	7
Figura 1.4 Generación de empleos de la Industria Textil (Diciembre 2001-Diciembre 2003).....	9
Figura 1.5 Gráfica de distribución por ramo existente en el área metropolitana de Monterrey.....	10
Figura 1.6 Clasificación de las tecnologías convencionales de tratamiento de agua.....	13
Figura 1.7 Arreglo general del tratamiento de agua proveniente de la industria textil. Propuesta para una futura aplicación del proceso de fotólisis como etapa alternativa de tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.....	17
Figura 1.8 Sistema fotocatalítico comercial con 72 lámparas fluorescentes UV para tratamiento de aguas.....	30
Figura 1.9 Simulador solar.....	30
Figura 1.10 Colector solar de alta concentración.....	31
Figura 1.11 Colector de media concentración con seguimiento solar de un eje (izquierda) y dos ejes (derecha).....	32
Figura 1.12 Reactor de película (TFFBR).....	33
Figura 1.13 Reactor de placa cerrada (DSSR).....	33
Figura 1.14 Colector tubular.....	33
Figura 1.15 Balsa superficial.....	33
Figura 1.16 Reactor cilindro parabólico compuesto.....	34
Figura 1.17 Colectores cilindro parabólico instalados en los Laboratorios Sandia.....	34
Figura 1.18 Captadores Helioman en la Plataforma Solar de Almería, España.....	35

Lista de figuras

	Página
Figura 1.19 Planta piloto tipo placa plana (DSSR) instalada en la fábrica Wolfsburg de la agencia Volkswagen.....	36
Figura 1.20 Planta piloto de un reactor plano de película (TFFBR) instalado en una industria textil en Túnez.....	37
Figura 1.21 Colectores solares instalados en el IMTA.....	37
Figura 1.22 Transmitancia de diferentes materiales válidos para reactores.....	39
Figura 1.23 Reflectancia espectral de los diferentes metales.....	40
Figura 1.24 Gráfica de la cantidad de radiación solar y terrestre.....	41
Figura 2.1 Reactor de tubos concéntricos.....	52
Figura 2.2 Esquema para una vuelta del reactor.....	54
Figura 2.3 Reactor solar.....	56
Figura 2.4 Diseño del concentrador parabólico.....	57
Figura 2.5 Sistema de inclinación.....	59
Figura 2.6 Mueble de soporte.....	61
Figura 2.7 Diseño del sistema dual.....	64
Figura 2.8 Ubicación de los elementos del sistema de operación de la bomba en el mueble de soporte (vista lateral).....	65
Figura 2.9 Vista interna del mueble de soporte con el sistema de válvulas propuestas para cada reactor.....	67
Figura 2.10 Ubicación del Instituto de Ingeniería Civil (IIC), UANL.....	68
Figura 2.11 Prototipo del reactor de tubos concéntricos construido con materiales de reciclo.....	69
Figura 2.12 Prototipo del reactor solar construido con materiales de reciclo....	70
Figura 2.13 Prueba preliminar para monitoreo de temperatura en vaso de precipitado y botellón de plástico.....	72
Figura 2.14 Etapas del comportamiento del hidróxido de calcio en el vaso.....	74

Lista de figuras

	Página
Figura 2.15 Observación del comportamiento del Dióxido de titanio (TiO ₂).....	75
Figura 2.16 Esquema representativo de las parábolas del concentrador.....	78
Figura 2.17 Montaje del concentrador parabólico y colocación de las mangueras de inyección de aire.....	79
Figura 2.18 Arreglo general del sistema dual.....	79
Figura 2.19 Sistema dual final.....	80
Figura 2.20 Reactor solar (parte superior) y reactor de tubos concéntricos (interior del mueble).....	80
Figura 2.21 Válvulas empleadas en el sistema dual con sus respectivas conexiones y abrazaderas.....	81
Figura 2.22 Gráfica de temperatura ambiente y temperatura que se presenta en la entrada (E) y salida (S) del reactor solar en función del tiempo.	83
Figura 2.23 Gráfica de radiación solar y humedad relativa en función del tiempo.	83
Figura 2.24 Velocidad de flujo de aire aplicado en el reactor solar.....	86
Figura 2.25 Tubos de ensaye con diferentes muestras de decoloración.....	87
Figura 2.26 Orientación del reactor solar.....	88
Figura 2.27 Gráficas de comportamiento de primer orden.....	92
Figura 2.28 Botella de vidrio.....	93
Figura 2.29 Observación de la absorción del colorante en la manguera.....	94
Figura 2.30 Prueba experimental del colorante cristal violeta expuesta a la luz del sol.....	95
Figura 2.31 Observación de la adherencia de la concentración del colorante en las paredes del vaso.....	95
Figura 3.1 Comportamiento de la temperatura y evaporación de agua en el vaso de precipitado (geometría abierta) y en el botellón de plástico transparente (geometría cerrada), durante las pruebas realizadas los días 29 de mayo (Prueba No.1), 02 (Prueba No. 2) y 04 (Prueba No. 3) de junio de 2008.....	98

Lista de figuras

	Página
Figura 3.2 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo.....	99
Figura 3.3 Espectro UV–visible del colorante rojo alizarin S.....	103
Figura 3.4 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo para el día 18 de Septiembre de 2008.....	104
Figura 3.5 Gráfica de la variación de la concentración del alizarin (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.....	105
Figura 3.6 Gráfica de la cinética de decoloración del alizarin, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	106
Figura 3.7 Gráfica de radiación solar y humedad relativa en función del tiempo para el día 22 de octubre de 2008.....	107
Figura 3.8 Gráfica de la variación de la concentración del alizarin (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.....	108
Figura 3.9 Gráfica de la cinética de decoloración del alizarin, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	109
Figura 3.10 Gráfica de radiación solar y humedad relativa en función del tiempo para el día 03 de Noviembre de 2008.....	110
Figura 3.11 Gráfica de la variación de concentración del alizarin en la botella, (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.....	110
Figura 3.12 Gráfica de la cinética de decoloración del alizarin en la botella, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	111
Figura 3.13 Espectro UV–visible del colorante eosina amarillenta.....	115
Figura 3.14 Gráfica de radiación solar y porcentaje humedad relativa presentada durante el día 29 de septiembre de 2008.....	116
Figura 3.15 Gráfica de la variación de la concentración de la eosina (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.....	117
Figura 3.16 Gráfica de la cinética de la decoloración de la eosina, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	118
Figura 3.17 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo para el día 01 de octubre de 2008.....	118

Lista de figuras

	Página
Figura 3.18 Gráfica de variación de la concentración de la eosina (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.....	119
Figura 3.19 Gráfica de la cinética de decoloración de la eosina, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	120
Figura 3.20 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo para el día 02 de noviembre de 2008.....	121
Figura 3.21 Gráfica de la variación de concentración de la eosina en la botella, (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.....	121
Figura 3.22 Gráfica de la cinética de la concentración de la eosina en la botella, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	122
Figura 3.23 Espectro UV–visible del colorante rodamina B.....	126
Figura 3.24 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad en función del tiempo del día 02 de octubre de 2008.....	127
Figura 3.25 Gráfica de la variación de la concentración de la rodamina (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.....	128
Figura 3.26 Gráfica de la cinética de decoloración de la rodamina, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	128
Figura 3.27 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 04 de octubre de 2008.....	129
Figura 3.28 Gráfica de la variación de la concentración de la rodamina (Co/C) y radiación solar en función del tiempo.....	129
Figura 3.29 Gráfica de la cinética de decoloración de la rodamina, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	131
Figura 3.30 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 03 de noviembre de 2008.....	131
Figura 3.31 Gráfica de variación de concentración de la rodamina en la botella, (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.....	132
Figura 3.32 Gráfica de la cinética de decoloración de la rodamina en la botella, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.....	133
Figura 3.33 Gráfica del espectro UV–visible del colorante indigo carmin.....	138
Figura 3.34 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 09 de octubre de 2008.....	139

Lista de figuras

	Página
Figura 3.35 Gráfica de la variación de concentración del indigo carmin (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.....	140
Figura 3.36 Gráfica de la cinética de decoloración del indigo carmin, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.....	140
Figura 3.37 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 29 de octubre de 2008.....	144
Figura 3.38 Gráfica de la variación de la concentración del indigo carmin (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.....	141
Figura 3.39 Gráfica de la cinética de decoloración del indigo carmin, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.....	142
Figura 3.40 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 29 de octubre de 2008.....	143
Figura 3.41 Gráfica de la variación de concentración del indigo carmin en la botella, (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.....	144
Figura 3.42 Gráfica de la cinética de decoloración del indigo carmin, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.....	145
Figura 3.43 Espectro UV – visible del herbicida 4-clorofenol.....	149
Figura 3.44 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 15 de octubre de 2008.....	150
Figura 3.45 Gráfica de la variación de concentración del 4-clorofenol (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.....	151
Figura 3.46 Gráfica de la cinética de descomposición del 4-clorofenol, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.....	151
Figura 3.47 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 26 de noviembre de 2008.....	152
Figura 3.48 Gráfica de la variación de concentración del 4-clorofenol (C/C_0) y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo.....	153
Figura 3.49 Gráfica de la cinética de descomposición del 4-clorofenol, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.....	153
Figura 3.50 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa del día 02 de noviembre de 2008.....	154
Figura 3.51 Gráfica de la variación de la concentración del 4-clorofenol en la botella, (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.....	155

Lista de figuras

	Página
Figura 3.52 Gráfica de la cinética de descomposición del 4-clorofenol en la botella, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.....	156
Figura 3.53 Espectro UV–visible del herbicida diuron.....	160
Figura 3.54 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 25 de octubre de 2008.....	161
Figura 3.55 Gráfica de la variación de concentración del diuron (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.....	162
Figura 3.56 Gráfica de la cinética de descomposición del diuron, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.....	162
Figura 3.57 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 26 de octubre de 2008.....	163
Figura 3.58 Gráfica de la variación de la concentración del diuron en la botella, (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.....	164
Figura 3.59 Gráfica de la cinética de descomposición del diuron en la botella, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.....	164
Figura 3.60 Gráfica de la cinética de decoloración $\ln(C_0/C)$ de los colorantes empleados en función del tiempo.....	170
Figura 3.61 Gráfica de la cinética de descomposición $\ln(C_0/C)$ de los herbicidas empleados en función del tiempo.....	170

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la problemática de la contaminación del agua es un tema a nivel mundial que se relaciona con el crecimiento poblacional e industrial aunado al consumismo de la vida cotidiana actual. Esto ha ocasionado un aumento en los volúmenes de efluentes residuales, especialmente de la industria química, ocasionando un aumento del grado de contaminación en los cuerpos de agua.

Se ha reportado en México, que en el año 2007 se generaron 188.70 m³/s, de aguas residuales industriales es decir 6.95 millones de toneladas de DBO₅ al año, de los cuales solo fueron tratadas 29.90 m³/s, es decir un 15% del total generado [1].

Una problemática de esto resulta en que los efluentes industriales son caracterizados por desechar en sus procesos de producción, contaminantes que son muy persistentes los cuales son difíciles de eliminar por algún tipo de tratamiento como biodegradación y ozonización. La industria textil es una de las industrias que es considerada una fuente potencial de contaminantes persistentes tales como cobre, cromo y colorantes recalcitrantes provocando una fuerte coloración en los cuerpos de agua. En México, este tipo de industrias se ha incrementado específicamente en las zonas fronterizas donde existe una mayor escasez de agua. Existen otros tipos de industrias que también contribuyen con este tipo de contaminantes recalcitrantes tales como la industria de pinturas vinílicas, plásticos, alimentos y en especial las industrias de los cosméticos y aparatos electrónicos los cuales son de mayor consumo debido a su gran demanda.

En la actualidad, existen diversos métodos existentes para el tratamiento de los efluentes residuales, sin embargo éstos generan a la vez otros residuos ocasionando problemas de confinamiento y reutilización por lo que resulta indispensable el desarrollo de otros métodos que a su vez requieren de equipos especiales o sofisticados teniendo sus limitaciones para el caso de contaminantes xenobióticos y recalcitrantes. Los procesos de oxidación avanzada (POA) han surgido como una real alternativa que puede emplearse como una operación unitaria.

1 CONAGUA, Estadísticas del agua en México, 2008.

Las ventajas que ofrecen los procesos de oxidación avanzada es que pueden descomponer contaminantes recalcitrantes, entre ellos se encuentran los colorantes, herbicidas y solventes orgánicos. Estos procesos son tecnologías muy económicas y rentables y se busca que aprovechen al máximo la irradiación solar. Entre los proyectos de actualidad se pueden mencionar a las plantas existentes situadas en Albuquerque, Nuevo México (Laboratorios Sandia) y la de Almería, España además de la planta piloto del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) ubicada en el estado de Morelos en México.

En particular, los reactores solares o concentradores parabólicos del tipo CPC son una tecnología emergente que puede aplicarse de manera más inmediata en regiones con una alta tasa de irradiación solar, como es el caso de la Ciudad de Monterrey y de su área metropolitana (AMM).

En este proyecto de tesis se presenta el diseño y construcción de un reactor solar que aprovecha la irradiación existente del AMM y que puede ser complementado con el empleo de luz UV artificial para periodos o temporadas del año en el que existe una muy baja irradiación solar o para el caso que se tengan contaminantes patógenos (coliformes totales).

Además, se presenta una evaluación del sistema fotocatalítico de depuración de aguas empleando moléculas orgánicas que modelan los contaminantes habituales de los efluentes de la industria textil y de cuerpos de agua en donde se encuentran presentes herbicidas que comúnmente son utilizados en los campos agrícolas. Adicionalmente, se presenta el estudio de las correlaciones entre parámetros climatológicos como el porcentaje de humedad, radiación solar y temperatura con la eficiencia de degradación. Por otra parte, se estudia el efecto de la estructura de colorantes modelo de diferentes familias, así como de los contaminantes orgánicos no coloreados como es el caso del 4-clorofenol y diuron. Lo anterior, permitió conocer el nivel de aplicación de este sistema de efluentes modelo que es la etapa inicial para llevarlo en un futuro muy cercano a un nivel industrial.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Calidad del agua en la República Mexicana.

La calidad del agua se refiere a la concentración de gases y sólidos disueltos, sólidos en suspensión, iones de hidrógeno, organismos patógenos y calor en una determinada cantidad de agua. La valoración del agua como de buena o mala calidad no es absoluta, depende del uso que se le dé o el destino que tenga, por ello, la calidad del agua puede también ser definida simplemente como la capacidad del líquido para mantener diversas aplicaciones o procesos [1].

Los diferentes tipos de industrias son consideradas fuentes puntuales de contaminación de las aguas superficiales por diversas razones tales como su elevada toxicidad de algunas de las sustancias que se descargan, como son metales pesados, compuestos organohalogenados y fenólicos, hidrocarburos e isótopos radiactivos (sustancias llamadas microcontaminantes porque son dañinas aunque sea en pequeñas cantidades). Muchas industrias desechan también materia orgánica en sus procesos, que se suma a la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) que producen las actividades domésticas, agrícolas y pecuarias. Además, algunos de los procesos industriales generan contaminación térmica del agua, que reduce el oxígeno disuelto, a la par que acelera los procesos bioquímicos que demandan oxígeno [1].

En México, la calidad de agua se evalúa con la red nacional de monitoreo, la cual cuenta con 1014 sitios distribuidos a todo lo largo y ancho del país [2]. La realización de determinaciones fisicoquímicas y biológicas se lleva a cabo en la red nacional de laboratorios, la cual está constituida por 13 laboratorios ubicados en los

organismos de cuenca, 17 en las direcciones locales y un laboratorio nacional de referencia, ubicado en la Ciudad de México [2].

La evaluación de la calidad del agua se lleva a cabo utilizando tres indicadores como son la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO_5), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Sólidos Suspendidos Totales (SST). La DBO_5 y la DQO se utilizan para determinar la cantidad de materia orgánica presente en los cuerpos de agua provenientes principalmente de las descargas de aguas residuales, de origen municipal y no municipal [2].

La calidad del agua en México se rige por tres normas principales la NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997, las cuales establecen los límites máximos permisibles de los contaminantes en las descargas en aguas y bienes nacionales, en los sistemas de alcantarillado tanto urbano como municipal y aguas que son tratadas para reutilizarse en servicios al público, respectivamente.

Los contaminantes provenientes de los efluentes textiles se encuentran regulados por estas normas a través de parámetros que indican los valores máximos permisibles. Entre los principales parámetros relacionados con los efluentes textiles son la Demanda Bioquímica de Oxígeno, grasas y aceites, sólidos suspendidos totales (SST), metales pesados como cromo y cobre (empleados para los procesos de coloración).

Las concentraciones de los contaminantes orgánicos, metales pesados y cianuros para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales no deben exceder de los valores máximos que indica la norma. El rango permisible del potencial hidrógeno (pH) es de 5 a 10 unidades.

Los valores máximos permisibles indicados en las normas de la calidad de agua se presentan en el anexo de la presente tesis.

En la tabla 1.1 se presenta la relación de las descargas de aguas residuales no municipales.

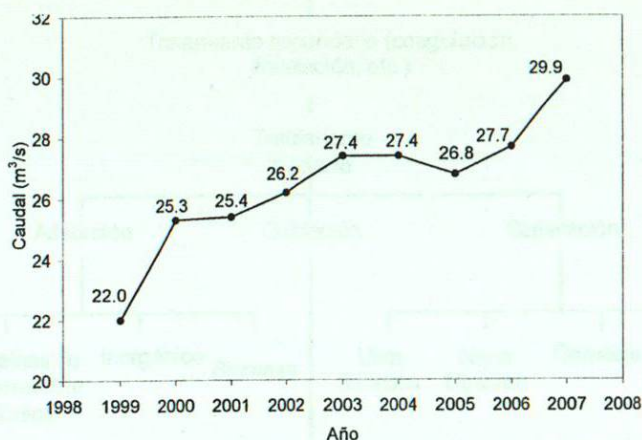
Tabla 1.1 Descargas no municipales (se incluyen descargas industriales), 2007.

Aguas residuales	5.98 Km ³ / año (188.70 m ³ /s)
Tratadas	0.94 Km ³ / año (29.90 m ³ /s)
Generadas	6.95 millones de toneladas de DBO ₅ al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	1.10 millones de toneladas de DBO ₅ al año

NOTA: DBO Demanda Bioquímica de Oxígeno a 5 días; 1 Km³ = 1000 hm³ = mil millones de m³.

FUENTE: Conagua. Subdirección General de Agua Potable, drenaje y saneamiento, Subdirección General Técnica.

En la figura 1.1 se puede observar la gráfica de crecimiento de las aguas residuales que son tratadas de tipo industrial, en los últimos años y se prevé que el aumento se acelere en la próxima década.



FUENTE: Conagua. Subdirección General de Programación. Elaborado a partir de datos de la Subdirección General Técnica.

Figura 1.1 Aguas residuales tratadas provenientes de la Industria, periodo de 1996 a 2007.

En la tabla 1.2 se muestran los tipos de tratamiento de aguas residuales industriales existentes en México y en la figura 1.2 se presenta un esquema de los tipos de procesos de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 1.2. Tipos de tratamiento de aguas residuales industriales, 2007.

Tipo de tratamiento	Propósito	No. de plantas	Gasto (m ³ /s)	Porcentaje
Primario	Neutralizar y remover materiales orgánicos y/o inorgánicos en suspensión con tamaño igual o mayor a 0.1 mm.	589	10.63	35.6
Secundario	Remover materiales orgánicos coloidales y disueltos.	1119	15.09	50.5
Terciario	Remover materiales disueltos que incluyen gases, sustancias orgánicas naturales y sintéticas, iones y bacterias y virus.	59	0.64	2.1
Otros		254	3.51	11.8
Total		2021	29.87	100.0

FUENTE: Conagua. Subdirección General Técnica.

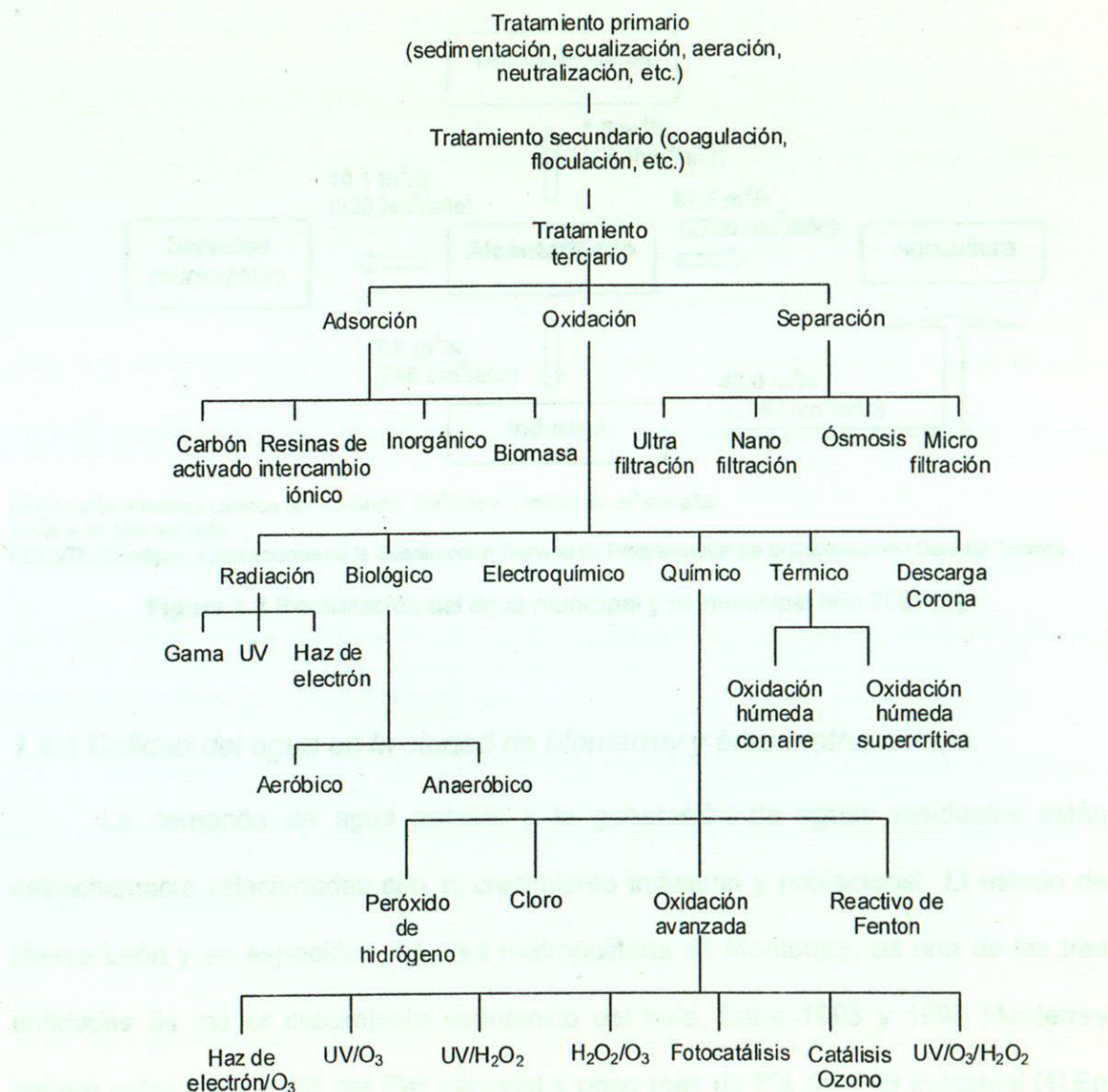
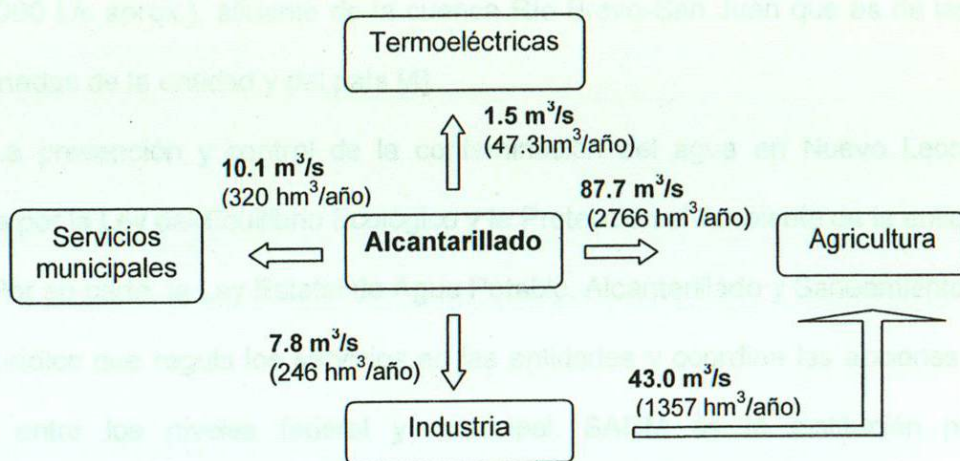


Figura 1.2 Tipos de métodos de tratamiento de agua residual [3].

Se estima que en el año 2007, se reutilizaron 4 722 millones de metros cúbicos de agua (equivalente a un caudal de $150 \text{ m}^3/\text{s}$). En la reutilización del agua de origen municipal destaca la transferencia de aguas residuales colectadas en las redes de alcantarillado hacia cultivos agrícolas. En una menor proporción se reutilizan dichas aguas en las industrias, así como en las termoeléctricas, como es el caso de la central termoeléctrica de Villa de Reyes en San Luis Potosí. [2].

En la figura 1.3 se puede identificar la cantidad de agua reutilizada distribuida en los diferentes sectores municipal e industrial.



NOTA: m^3/s = metros cúbicos por segundo, $1\text{m}^3/\text{año} = 1 \text{ millón de } \text{m}^3 \text{ por año}$.
 $1\text{m}^3/\text{s} = 31.536 \text{ hm}^3/\text{año}$

FUENTE: Conagua. Estimaciones de la Subdirección General de Programación de la Subdirección General Técnica.

Figura 1.3 Reutilización del agua municipal y no municipal año 2007 [2].

1.1.1 Calidad del agua en la ciudad de Monterrey y área metropolitana.

La demanda de agua potable y la generación de aguas residuales están estrechamente relacionadas con el crecimiento industrial y poblacional. El estado de Nuevo León y en específico del área metropolitana de Monterrey, es una de las tres entidades de mayor crecimiento económico del país. Entre 1993 y 1999 Monterrey generó entre 6.4 y 6.8% del PIB nacional y poco más de 8% del PIB industrial [4]. En 1998, de acuerdo al último censo industrial, se tenía más de 10 mil establecimientos

manufactureros, estimándose su aportación al PIB nacional durante los últimos años en alrededor del 5 por ciento. Este desarrollo económico y las altas tasas de crecimiento poblacional, muestra la magnitud de la demanda de agua dulce de la metrópoli y de la generación de su contraparte residual una vez que ésta ha sido utilizada para diversas actividades [4].

En el año 2000, de acuerdo con información de Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey (SADM) se registraron 130 descargas de agua residual que vertieron 201.7 millones de m³ en cuerpos receptores. El mayor volumen se depositó en el río San Juan (6000 L/s aprox.), afluente de la cuenca Río Bravo-San Juan que es de las más contaminadas de la entidad y del país [4].

La prevención y control de la contaminación del agua en Nuevo León está regulada por la Ley del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente de la entidad.

Por su parte, la Ley Estatal de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento es el marco jurídico que regula los servicios en las entidades y coordina las acciones en la materia entre los niveles federal y municipal. SADM es la institución pública descentralizada que presta el servicio de agua potable y drenaje a todos los habitantes del estado de Nuevo León y tiene el control de 35 sistemas de aguas residuales, operando 40 plantas distribuidas en los 51 municipios de la entidad, conjuntando una capacidad instalada de 9,035 l/seg [4].

Además, existen 21 plantas para tratamiento de aguas residuales industriales que cuentan con un gasto de operación de 2,383 L/s, las cuales son sometidas a tratamiento secundario [4].

En la ciudad de Monterrey y su área metropolitana (AMM), existen 23 plantas públicas y privadas con capacidad para tratar más de 10,773 L/s. De las cuales tres de las cuatro plantas públicas pueden procesar hasta 8,000 L/s, pero en la actualidad

solamente 5,904 L/s reciben tratamiento secundario que las hace aptas para riego agrícola [4].

Además, 19 plantas privadas dan tratamiento a 60.8 millones de m³ de aguas industriales que son reutilizadas o bien se emplean en el riego de jardines. Es importante señalar que ante la escasez de agua en la metrópoli, desde 1958 un volumen considerable del agua tratada es reutilizado en actividades industriales, constituyéndose en un ejemplo a seguir por otras ciudades que se encuentran ante la misma situación de escasez que Monterrey [4].

1.2 La industria textil en la contaminación del agua.

La industria textil es la cuarta actividad manufacturera más importante de México. En el año de 2001 esta industria contribuyó con el 1.2 por ciento del Producto Interno Bruto (PIB) total y 7.1 por ciento del PIB manufacturero. Además la industria textilera contribuyó con el 17.5 por ciento del empleo y el 2.4 por ciento de la inversión en la industria manufacturera [5].

En la figura 1.4 se puede observar una gráfica acerca de la generación de empleos de la Industria textil en México entre los años 2001 y 2003 [6]:

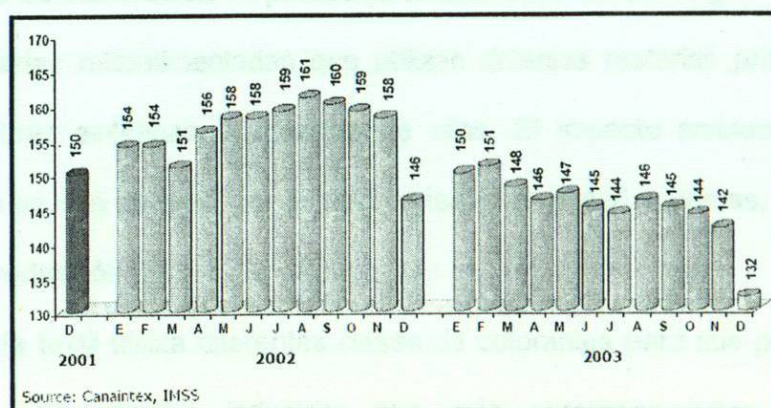
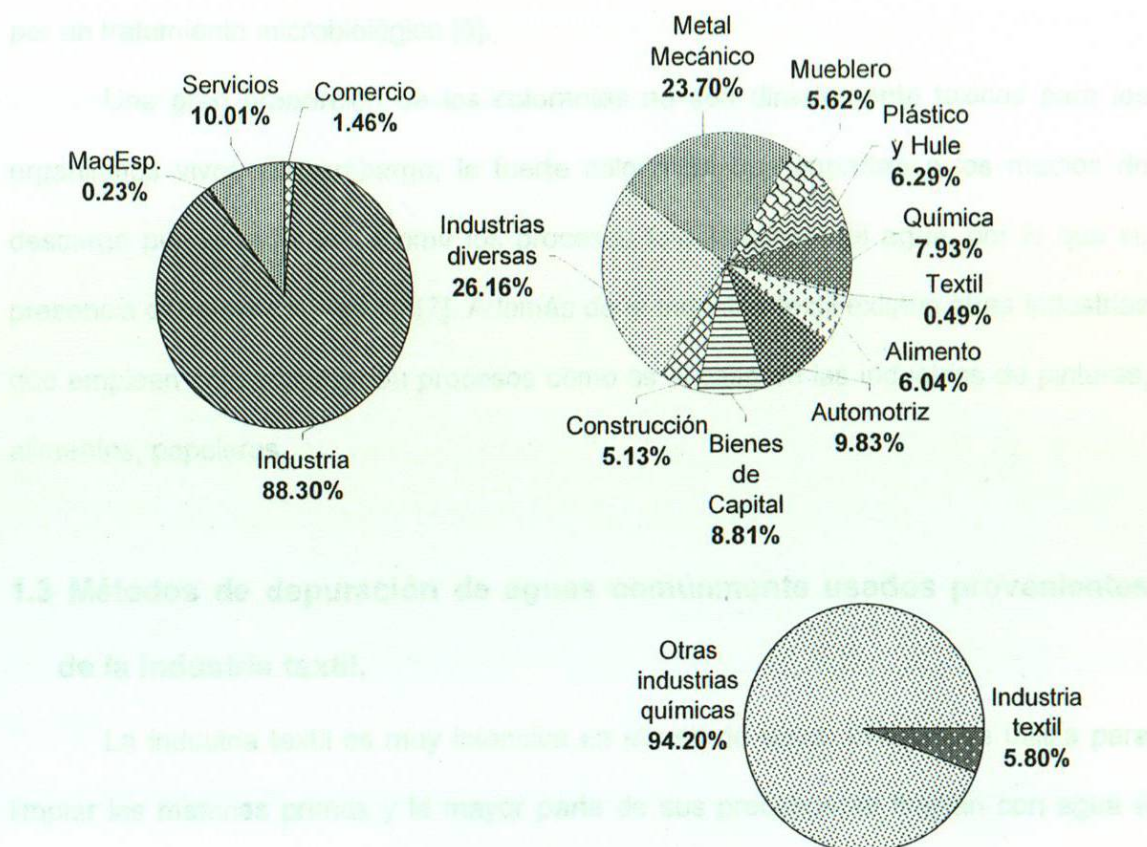


Figura 1.4 Generación de empleos de la Industria Textil (Diciembre 2001-Diciembre 2003).

En la figura 1.5 se presenta la distribución por ramo existente desarrollado en el área metropolitana de Monterrey, así como también de las industrias.



Fuente: CAINTRA, N.L.

Figura 1.5 Gráfica de distribución por ramo existente en el área metropolitana de Monterrey.

El proceso de elaboración de productos textiles consiste de un gran número de operaciones unitarias retroalimentadas que utilizan diversas materias primas, como algodón, lana, fibras sintéticas, o mezclas de ellas. El impacto ambiental de sus efluentes líquidos es muy variado, por la gran variedad de materias primas, reactivos y de métodos de producción [7].

La industria textil utiliza diferentes clases de colorantes para sus procesos de fabricación y es una de las industrias que más consumen estos productos, contaminando sus efluentes de agua [8], lo cual se estima que entre el 10 -15% de los

colorantes se pierden durante el proceso de coloración y son desechados como parte de los efluentes de agua de esta industria [9]. Una de las características de los colorantes es que son extremadamente contaminantes y son difíciles de descomponer por un tratamiento microbiológico [8].

Una gran proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos, sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos del agua, por lo que su presencia debe ser controlada [7]. Además de la industria textil existen otras industrias que emplean colorantes en su procesos como es el caso de las industrias de pinturas, alimentos, papeleras.

1.3 Métodos de depuración de aguas comúnmente usados provenientes de la industria textil.

La industria textil es muy intensiva en el uso de agua. El agua se utiliza para limpiar las materias primas y la mayor parte de sus procesos se limpian con agua a presión durante el proceso de producción. El agua residual producida se limpia de grasa, aceite, colorantes y otros productos químicos que comúnmente se utilizan durante las diferentes etapas de la producción. El proceso de limpieza seleccionado depende de la clase de agua residual (Por lo regular, las plantas de tratamiento no emplean la misma forma de producción y utilizan diferentes cantidades de agua) [10].

A continuación se describen los métodos de depuración utilizados de acuerdo al tipo de agua residual generada de la industria textil:

a) *Tamizado*. En este proceso es empleado para remover partículas pequeñas del agua de procesamiento con la finalidad de limpiar fibras, pelusa y minutas de algodón, para el cual se utilizan filtros de tipo disco y bolsa.

b) *Remoción de aceites (Desengrasado)*. Durante el proceso de fabricación de la lana, se utilizan solventes, los cuales deben ser removidos del agua residual, mediante el uso de membranas (nanofiltración y ósmosis inversa).

c) *Homogenización*. Esta etapa se utiliza para obtener una mezcla uniforme del contaminante en el agua, evitando sedimentación de los sólidos.

d) *Neutralización*. Este tratamiento es necesario para conseguir que el pH del agua residual sea adecuado para un tratamiento posterior.

e) *Tratamiento físico – químicos*. Este tipo de tratamientos se utilizan cuando la concentración de sólidos es alta (sulfuros, cromatos, etc), y/o el agua tiene color. Los métodos empleados en estos casos pueden ser oxidación catalizada de sulfuros, floculación, y decoloración por flotación (natural, ayudada e inducida).

f) *Tratamiento biológico*. El tipo de tratamiento depende de la concentración y de la clase de agente del contaminante. Se puede utilizar el filtro de goteo, lodo activado.

g) *Destintado*. Si es necesario remover el color, éste puede ser eliminado por procesos tales como oxidación, adsorción o por algún otro proceso [10].

Los efluentes de la industria textil contienen muchos compuestos orgánicos muy resistentes a una degradación total con un método convencional, debido a que estos compuestos poseen una alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad (compuestos recalcitrantes y xenobióticos). En consecuencia, se han estado buscando nuevas tecnologías de tratamiento y una alternativa para la solución de este problema se encuentra en los procesos de oxidación avanzada (POA).

1.4 Procesos de Oxidación Avanzada.

Esta tecnología de oxidación está basada en procesos fisicoquímicos oxidantes capaces de producir la ruptura de los enlaces de la estructura química de los

contaminantes con el empleo de materiales con potencial de oxidación [11]. Los procesos de oxidación avanzada son aquellos que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes, tal como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con un potencial de oxidación de 2.8 V. Estos radicales al ser agentes oxidantes muy energéticos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres ($\text{R}\cdot$). Estos reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciando una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante. De igual forma los radicales hidroxilos pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno [12].

En la figura 1.6 se muestra la clasificación diferentes tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua de acuerdo al carbono orgánico total [13].

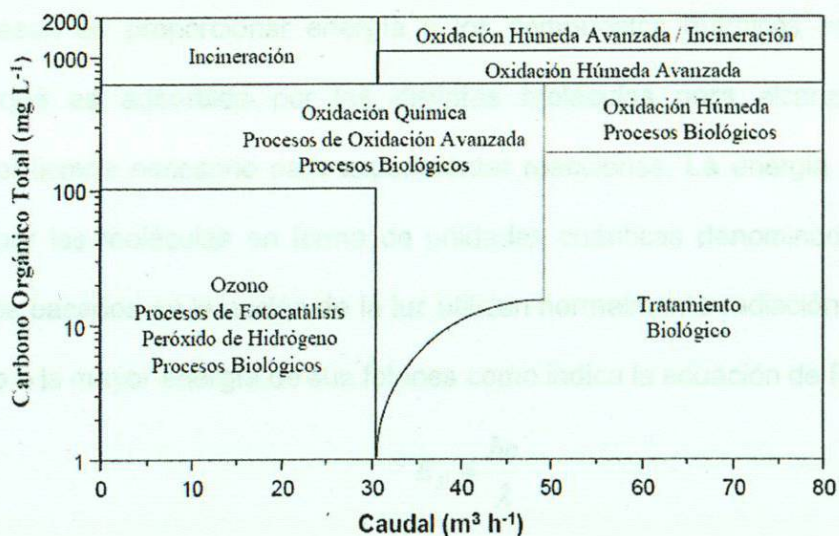


Figura 1.6 Clasificación de las tecnologías convencionales de tratamiento de agua [13].

Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de demanda química de oxígeno. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente

oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda [14].

En la tabla 1.3 se presenta un listado de la clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada [15].

Tabla 1.3 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada [15].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV / peróxido de hidrógeno UV / O_3
Oxidación electroquímica	Foto – Fenton y relacionadas
Radiólisis de rayos γ y con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Plasma no térmico	
Sonólisis y descarga electrohidráulica– Ultrasonido	
Oxidación en agua sub -y supercrítica	

Los métodos fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es adsorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados, el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuánticas denominadas fotones. Los métodos basados en la acción de la luz utilizan normalmente radiación ultravioleta (UV) debido a la mayor energía de sus fotones como indica la ecuación de Planck [12]:

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde E_{λ} es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda (λ) de la radiación; h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

Las ventajas de los procesos fotoquímicos son [15]:

1. Aplicación de procesos fotolíticos directos, sin agregado de reactivo químico.

2. Evita el uso de O_3 o reduce su proporción, lo que permite reducción de costos y menor riesgo para la salud.
3. Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, evitando el uso de tanques grandes en los sistemas de tratamiento.
4. Evita cambios de pH drásticos.
5. Aumenta la flexibilidad del sistema, permitiendo el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
6. Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar $\bullet OH$.

1.4.1 Proceso de fotólisis.

La fotólisis es la ruptura de un enlace químico en presencia de radiación, generalmente de tipo ultravioleta. Muchos compuestos orgánicos que pueden considerarse residuos tóxicos absorben energía en el espectro ultravioleta y pueden ser susceptibles de tratamiento fotolítico. La radiación ultravioleta es suficiente para romper muchos enlaces covalentes. Se ha constatado que puede romper compuestos con anillos aromáticos, policlorobifenilos (PCB), dioxinas, etc [16].

Es posible usar un proceso fotolítico directo, sin adición de reactivos químicos, para el tratamiento de aguas y efluentes acuosos. La fotólisis directa es importante para compuestos que no reaccionan o reaccionan muy lentamente con $\bullet OH$, como los nitrofenoles, NO_2^- o compuestos halogenados. [15].

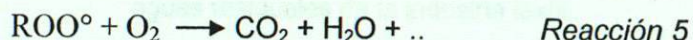
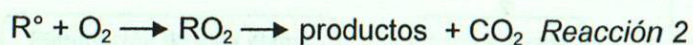
En el proceso de fotólisis, se puede emplear como fuente de luz, la radiación solar, lámparas de mercurio o xenón de arco de alta presión, en el rango UV cercano (315-400 nm), y lámparas germicidas en el rango UV-corto (180-315 nm) [17].

La eficiencia de degradación de compuestos a partir de la luz absorbida se mide a través del rendimiento cuántico, el cual se define como la razón entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos. Un aspecto que se debe

tomar en cuenta es la presencia de oxígeno en el proceso de oxidación. Se ha probado en la fotólisis la existencia de diferentes reacciones en función de la distancia a la fuente de radiación, debido a la diferente concentración de oxígeno presente. Durante el proceso de fotólisis de la materia orgánica se presentan las siguientes reacciones [18, 19].



Donde A representa el estado fundamental de la molécula, $h\nu$ es el fotón absorbido y A° la molécula en estado excitado.



1.4.2 La fotólisis como proceso unitario en la depuración de aguas residuales.

Uno de los objetivos específicos de este trabajo, es estudiar el proceso de fotólisis para tratar el agua residual de la industria textil, cuya finalidad es proponer un proceso unitario de manera que sea complemento de otros procesos de tratamiento o sustitución por alguna otra etapa que sea deficiente en la remoción del contaminante al 100 %.

En la figura 1.7 se presenta el arreglo general del proceso de tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil y en donde se muestra la etapa de tratamiento que pudiera ser por sustitución o complemento de una etapa por el proceso de fotólisis.

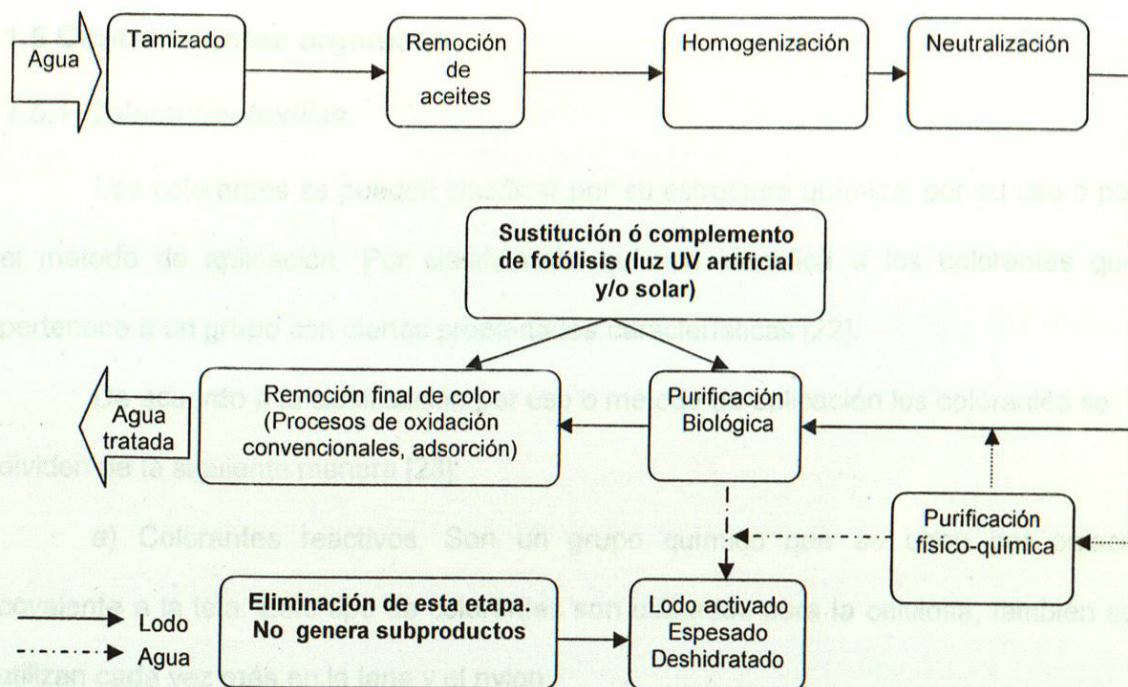


Figura 1.7 Arreglo general del tratamiento de agua proveniente de la industria textil. Propuesta para una futura aplicación del proceso de fotólisis como etapa alternativa de tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.

La fotólisis tanto solar como artificial se ha aplicado en diferentes investigaciones para la depuración de agua residual.

En un estudio sobre la degradación de plaguicidas, tales como el 2,4 diclorofenol-(2,4-DP), 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-T), diuron y monolinuron, obtuvieron resultados experimentales donde emplean distintos procesos de depuración como la fotólisis solar y artificial, obteniendo la cinética de degradación de primer orden y el tiempo de vida media de los plaguicidas, la cual resultó de 93 días para el diuron y 133 días para el monolinuron en un periodo de 2 meses por fotólisis solar y con irradiación artificial visible obtuvieron para el diuron 131 min y con el monolinuron 372 min y para el caso de los fenoxiácidos con el 2,4-DP obtuvo un tiempo de vida media de 284 min y con el 2,4,5-T obtuvieron 333 min con irradiación artificial visible[20].

Otra investigación muestra la efectividad del proceso fotolítico para la inactivación de las bacterias de coliformes fecales en la desinfección del agua [21].

1.5 Contaminantes orgánicos.

1.5.1 Colorantes textiles.

Los colorantes se pueden clasificar por su estructura química, por su uso o por el método de aplicación. Por clasificación química identifica a los colorantes que pertenece a un grupo con ciertas propiedades características [22].

De acuerdo a la clasificación por uso o método de aplicación los colorantes se dividen de la siguiente manera [23]:

a) Colorantes reactivos. Son un grupo químico que se unen por enlace covalente a la tela. Este tipo de colorantes son utilizados para la celulosa, también se utilizan cada vez más en la lana y el nylon.

b) *Colorantes directos*. Los colorantes directos son moléculas largas más planas que se pueden alinear con las macromoléculas de las fibras. Éstas se fijan por fuerzas (electroestáticas) de Van der Waals y por puentes de hidrógeno. El 75% del consumo se destina al tintado de las fibras de celulosa.

c) Colorantes que se aplican por lote en un recipiente o tina. Son compuestos insolubles en agua, generalmente con composiciones basadas en antraquinonas o extractos de índigo. Consiguen una excelente durabilidad del color y estabilidad a los rayos UV, por lo que estos colorantes caros se usan con frecuencia en telas que han de soportar lavados frecuentes y duros, como los uniformes militares y los textiles para hospitales o aquellos que se ven expuestos constantemente a la luz del día como la ropa y los complementos. Estos colorantes apenas son solubles por lo que resultan fáciles de retirar de las aguas residuales.

d) *Colorantes sulfurosos*: Estos colorantes se utilizan principalmente para teñir telas de celulosa (incluyendo mezclas) con tonos oscuros (y generalmente apagados), ya que son baratos y están sólidamente establecidos en la industria. Se forman

compuestos insolubles en agua y con alto peso molecular haciendo reaccionar compuestos sulfurosos con aminas y ácidos.

e) *Colorantes azoicos*: Más de la mitad de los colorantes utilizados en la actualidad contienen grupos azoicos. Estos colorantes se distinguen por su método de fijación. El nexo azoico se sintetiza sobre la tela formando una molécula insoluble de colorante a partir de dos fragmentos solubles en agua; un compuesto de naftol y un compuesto diazotizado [22].

f) *Colorantes ácidos*: Estos colorantes aniónicos solubles en agua se aplican al nylon, lana, seda, y en acrílicos modificados. También son utilizados hasta cierto punto para el papel, el cuero, impresiones con inyección de tinta, alimentos, y los cosméticos [23].

g) *Colorantes solventes*: Estos colorantes insolubles en agua pero solvente-solubles, son desprovistos de grupos de solubilización polar tales como ácido sulfónico, ácido carboxílico, o amonio cuaternario. Se utilizan para colorear plásticos, gasolina, aceites, y ceras. Estos colorantes son predominantemente azo y antraquinona, pero también se utilizan la ftalocianina y del triarilmetano [23].

En este proyecto de tesis se estudiará la descomposición de los colorantes rojo alizarin S, eosina amarillenta, rodamina B e indigo carmin. En la tabla 1.4 se presentan las características de cada colorante.

1.5.1.1 Rojo alizarin S.

El rojo alizarin S es un derivado antraquinónico que se utiliza para identificar el calcio en las secciones de los tejidos. La reacción no sólo ocurre con el calcio, también con el magnesio, manganeso, bario, estroncio y el hierro, pero estos elementos no reaccionan sin una suficiente concentración para poder interferir con la coloración. El calcio forma un complejo con el rojo alizarin S en un proceso de quelación, siendo el

producto final birrefringente [24]. El método más comúnmente empleado para el calcio es el Von Kossa y consiste en combinar los iones del calcio para formar un lago de color rojo brillante. Este método es empleado generalmente para teñir los esqueletos de los embriones de pequeños mamíferos [25]. El rojo alizarin S, también es un importante colorante industrial y de gran poder contaminante, lo que una degradación de este colorante de manera económica y favorablemente ambiental resulta un reto serio [26].

1.5.1.3 Eosina

1.5.1.2 Eosina amarillenta.

La eosina es un colorante en forma de polvo rojo cristalino del tipo fluorona y es utilizado ampliamente en el ámbito industrial en especial en la industria textil, estudios biológicos e histológicos. La eosina amarillenta es la más utilizada en procedimientos rutinarios histológicos como tinción de contraste de la técnica de la Hematoxilina Eosina y su preparación alcohólica es un paso obligado en la Técnica del Papanicolau [27].

Algunas aplicaciones médicas con la eosina han mostrado un gran crecimiento substancial. La eosina es vital en medicina y biología para mostrar los detalles de las células y microorganismos, resaltando los gránulos y núcleos de la célula y células de mástil (las células que crean otras células). La eosina muestra la presencia de virus llevados por los mosquitos o cambios necrobióticos. Además se utiliza para caracterizar las células de los tejidos de protozoarios y bacterias. La mayoría de las aplicaciones médicas importantes de la eosina están en la prueba de la sangre y del tuétano [28].

La industria textil se caracteriza por utilizar de manera eficiente la eosina en la coloración del nylon, la seda y la lana. En la industria de papel, se utiliza como una

tinta de guía y muy probablemente aquella línea fina roja en el bloc de notas sea de eosina [28].

Aunque el volumen de las soluciones coloreadas en laboratorios es relativamente pequeño, a muy altas concentraciones (10 g/L) da como resultado la generación de aguas residuales de alta toxicidad, poca transparencia y alto contenido de carbono orgánico. [29].

1.5.1.3 Rodamina B.

El colorante Rodamina B pertenece a la familia de los xantanos y sus aplicaciones más notables son en la industria cosmética, farmacéutica y de alimentos. Fue el primer colorante naranja empleado para la investigación del agua subterránea y su aplicación se extiende para la coloración de algodón, seda, papel, bambú y cuero [30].

Se ha utilizado como reactivo con el antimonio, bismuto, cobalto, niobio, oro, manganeso, mercurio, molibdeno, tántalo, talio y tungsteno, sin embargo se ha reportado que la rodamina B es potencialmente tóxico y carcinogénico [31].

1.5.1.4 Indigo carmin.

La aplicación principal del índigo carmín es como un indicador del pH, éste se torna azul en un pH de 11.4 y en amarillo en un pH de 13. También es un indicador redox tornándose de amarillo sobre la reducción. Además se utiliza como un colorante en la fabricación de cápsulas [32].

Además de aplicarse como un colorante textil y un aditivo en cápsulas y tabletas farmacéuticas así como en artículos de confitería, también es utilizado para diagnósticos médicos [33].

El indigo carmin es considerado un colorante altamente tóxico. En contacto puede causar irritaciones en piel y ojos [33].

1.5.2 Herbicidas.

Los herbicidas son contaminantes orgánicos que se caracterizan por ser incoloros, el propósito de este proyecto de investigación fue estudiar mediante fotólisis solar además de la decoloración de las moléculas modelo de los colorantes orgánicos, la descomposición de los herbicidas con el fin de evaluar el alcance de la irradiación solar máxima con respecto a la decoloración y/o descomposición del contaminante orgánico modelo. A continuación se describe los herbicidas estudiados:

1.5.2.1 Tetra-clorofenol.

El fenol es un compuesto aromático derivado del benceno, el hidrocarburo aromático más simple que se forma al agregar un grupo hidróxido a un carbono para reemplazar un hidrógeno. Hay cinco tipos básicos de clorofenoles (de mono a penta clorofenol). A excepción del 2-clorofenol, que es un líquido a temperatura ambiente, todos los clorofenoles son sólidos. Los clorofenoles de por lo menos 2 cloros han sido utilizados ya sea directamente como pesticidas o han sido convertidos en mezclas con otros pesticidas. Asimismo, los clorofenoles, especialmente el 4-clorofenol, han sido usados como antisépticos. El 4-clorofenol se utiliza como desinfectante en casas, granjas, hospitales y como un antiséptico en el tratamiento de conductos radiculares (endodoncia) [34].

El 4-clorofenol ha llamado la atención debido a su alta toxicidad y bioacumulación en animales y seres humanos, sin mencionar que son cancerígenos [35]. En muy altas concentraciones el 4-clorofenol puede causar metahemoglobinemia, daños en el hígado, riñón, piel e irritación gastrointestinal [36].

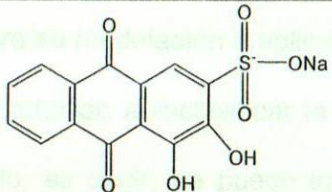
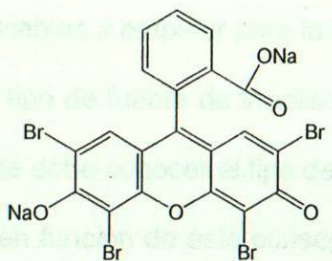
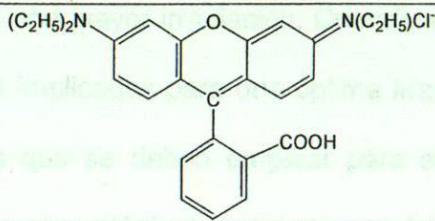
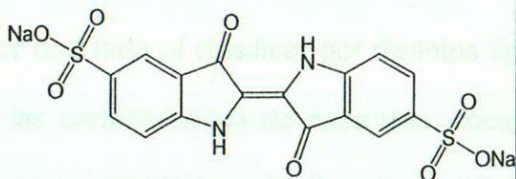
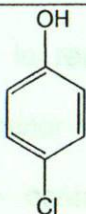
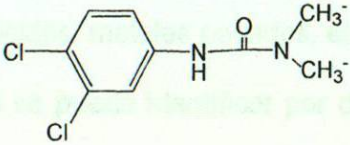
Muchos de los compuestos clorofenólicos presentes en aguas de desecho provienen principalmente de intermediarios o subproductos químicos de las industrias petroquímica, papelera, de plásticos, de pesticidas e insecticidas y también de la desinfección convencional del agua potable [37].

1.5.2.2 Diuron

El diuron es un polvo blanco, cristalino, utilizado como herbicida en agricultura para controlar malezas en plantaciones de piña, plátano, caña de azúcar y otros cultivos. Se aplica en granulado para controlar malezas persistentes o de emergencia. Se adsorbe persistentemente en el suelo, con una vida media de hasta once meses. En agua, se adsorbe parcialmente en el sedimento, en la zona superficial la fotólisis lo degrada casi totalmente en un plazo de días. La biodegradación en agua es lenta. Se le considera tóxico para el ser humano, ya que provoca irritación en piel y mucosas al contacto. Puede haber efectos cuando su ingesta es considerable, pudiendo ocasionar taquicardia y reducción de la capacidad pulmonar, náusea, vómitos, enfisema moderado y pérdida crónica de peso ante la exposición prolongada. Es un carcinógeno comprobado, y tiene efectos contaminantes en la napa freática [38].

La exposición a muy altas concentraciones puede provocar alteraciones en la sangre e incluso tumoración y cáncer en el ser humano. En caso de ser vertido a las aguas superficiales, puede retenerse en los sedimentos marinos llegando a causar una gran toxicidad en los organismos marinos e incluso su muerte [39]. En la tabla 1.4 se presentan las características de los herbicidas.

Tabla 1.4 Características de los colorantes y pesticidas [40].

Molécula modelo orgánico	Estructura molecular	Familia	Fórmula, peso molecular y concentración empleada	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	S (g/L)
Colorantes					
Rojo alizarin S		Antraquinona	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Na}_7\text{S}$ 342.26 g/mol 20 ppm	261	20
Eosina amarillenta		Fluorona	$\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{Na}_2\text{O}_5$ 691.85 g/mol 20 ppm	515.5	300
Rodamina B		Xanteno	$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{CN}_2\text{O}_3$ 479.00 g/mol 5 ppm	554	34
Indigo carmin		Fluorona natural	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ S_2 466.35 g/mol 25 ppm	287	10
Herbicidas					
4 - clorofenol		Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$ 128.56 g/mol 50 ppm	225	27
Diuron		Urea	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ 233.10 g/mol 20 ppm	211	0.042

* $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) = Absorción UV máxima, S = Solubilidad en agua.

1.6 Reactores en la depuración de aguas residuales.

1.6.1 Estado del arte.

Existe una diversa información bibliográfica acerca de los conceptos básicos necesarios para diseñar y construir reactores fotoquímicos así como estudios de investigación para su modelación o aplicación en la depuración del agua residual.

Esto ha inducido a reclasificar la información de acuerdo al propósito que se esté investigando, es decir, se puede identificar por tipo de geometrías existentes y materiales más viables a emplear para la construcción de un reactor, también se puede identificar por el tipo de fuente de irradiación a utilizar, es decir, si se emplea luz UV – visible artificial, se debe conocer el tipo de lámpara a emplear de acuerdo a su potencia de irradiación y en función de éste conseguir la correcta ubicación de la lámpara en el reactor para una mayor irradiación. Cuando se emplea luz solar, se debe de identificar las variables implicadas para una óptima irradiación, como son los tipos de geometría y materiales que se deben emplear para el diseño del reactor y del concentrador, condiciones meteorológicas, entre otras variables.

Por otro lado al clasificar por distintos tipos de procesos fotoquímicos permite identificar las características de cada uno, como la fotólisis que sólo se necesita luz para generar una reacción oxidativa, sin la adición de un reactivo, o fotocatalisis que emplea una concentración determinada de un tipo de material cerámico o catalizador responsable de acelerar la reacción de descomposición utilizando una fuente de irradiación, logrando eliminar el contaminante en su totalidad. Además permite identificar los tipos de contaminantes empleados como colorantes, cianuros, herbicidas, pesticidas, metales pesados, etc, aplicando el proceso más óptimo.

También se puede identificar por diferentes sistemas de operación del reactor ya sea de tipo estático o recirculación. Además se pueden distinguir sistemas que se

combinan con otros procesos convencionales de depuración utilizando una de las fuentes de irradiación por separado o en conjunto.

Sin duda alguna es difícil clasificar la información en forma separada, debido a que son implicados muchos parámetros que van ligados o relacionados con otras variables comunes y que son fundamentales para que el diseño de un reactor fotoquímico tenga las condiciones óptimas, lo cual da una visión más clara para identificar algún caso en particular que pudiera afectar durante el diseño del reactor.

Entre las principales referencias relacionadas con el análisis y diseño de un reactor se menciona las siguientes:

En 1998, A. K. Ray y col. [41,42], diseñaron diversos reactores para el tratamiento del agua con el propósito de conseguir un prototipo de tipo comercial. El diseño de uno de estos reactores consistió de varios tubos hundidos y el otro diseño consistió de varias lámparas en forma de U de diámetro extremadamente pequeño, la cual, ambos reactores estaban recubiertos con un material semiconductor (catalizador). Entre los parámetros contemplados para el diseño de este tipo de reactores, fue la distribución de luz que irradiaba dentro del reactor a través de la absorción y dispersión del líquido sobre el catalizador logrando mantener una elevada área superficial del catalizador por unidad de volumen.

Además, en el año 2003, Ray y col. [43], realizaron un análisis empleando un reactor de flujo inestable para evaluar la evolución del flujo y los efectos de la longitud finita del reactor para crear remolinos, lo cual estos efectos mostraron una alta eficiencia de conversión fotocatalítica. El funcionamiento del reactor fue comparado con un reactor de tipo mezcla y encontraron que la eficiencia del reactor definida por unidad de tiempo por unidad de energía eléctrica usado por unidad de volumen de líquido tratado, puede mejorarse por el 78% sobre un reactor de mezcla. En el 2004, evaluaron el diseño de un reactor para crear inestabilidad en el flujo, recirculando el

líquido dentro del espacio anular, la cual realizaron una comparación del catalizador en un sistema inmovilizado con respecto a un sistema de mezcla, además, realizaron un estudio de simulación para observar el patrón de flujo en distintos Número de Reynolds. Los resultados experimentales demostraron que el reactor resultó un diseño prometedor para el tratamiento del agua, incluso cuando el catalizador estaba fijo, pues determinaron que no había diferencia significativa en la degradación total entre un sistema de mezcla con un sistema inmovilizado [44].

A.E. Cassano y col. [45], describieron conceptos fundamentales que se relaciona al análisis, diseño y modelado de un reactor, relacionando variables como la geometría, reflector, fuente, caudal, concentraciones, etc, con el fin de determinar su eficiencia.

J. Blanco y col. [46], hicieron una evaluación y compararon los distintos tipos de diseños de reactores, relacionando principalmente el tipo de fuente de irradiación artificial y solar de acuerdo a la distribución óptima de luz en el reactor, entre otras variables.

E. Gil y col. [47], emplearon dos tipos de reactores de irradiación artificial para estudiar la degradación de cianuros con una concentración inicial de 400 ppm, el resultado obtenido para el reactor de tipo anular fue una reducción de la concentración de un 97.37%, es decir, de 10.68 ppm, pero éste no alcanzó lo permitido en la legislación de 1 ppm, por lo que optaron por estudiar el acoplar un proceso biológico. Para el reactor concentrador parabólico compuesto (CPC) tuvo una reducción de concentración a un 73.16%, lo cual fue un resultado inferior si se compara con el tipo anular. Para una segunda investigación combinaron un proceso físico químico con un proceso biotecnológico para la eliminación de cianuros, demostraron una considerable eliminación de 99.86% alcanzando los límites permisibles de 1 mg/L [48].

L.F. Garcés y col. [49], emplearon un concentrador cilindro parabólico y radiación UV solar utilizando un catalizador y peróxido de hidrógeno para la eliminación del colorante naranja reactivo 84 con una concentración inicial de 340 ppm, obtuvieron resultados desfavorables alcanzando un 50% de mineralización o eliminación del colorante.

En un estudio para determinar la evolución de la concentración del contaminante tricloroetileno con un sistema heterogéneo se empleó un reactor de tipo anular de planta piloto utilizando radiación UV artificial a concentraciones iniciales entre 15 y 70 ppm y consistió de tres modelaciones de diferentes comportamientos en un reactor de mezcla perfecta, reactor laminar en estado estacionario y en estado transiente, éste último fue el más predecible [50].

Además se han reportado estudios para evaluar 15 compuestos a bajas concentraciones provenientes del efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales empleando procesos fotocatalíticos con foto-fenton y heterogénea en una planta piloto solar con el colector cilindro parabólico compuesto que consta de 2 módulos de 12 tubos de vidrio, resultando para ambos procesos una degradación rápida en la mayoría de los compuestos a excepción de atrazina y antipirina, lo cual requirió de más tiempo para la degradación completa [51].

Uno de los estudios para la degradación de los pesticidas, fue realizada por N. Benítez y col. [52], que estudiaron la degradación del pesticida diuron y 2-4 diclorofenoxiacético (2-4D) aplicando fotocatalisis solar con el proceso de Foto-Fenton en un colector solar parabólico compuesto, en un volumen total de 8.48 L, con el fin de determinar la evolución de la toxicidad y de la biodegradabilidad. Ellos obtuvieron resultados satisfactorios reduciendo la toxicidad y la biodegradabilidad que resultó en un periodo de 13 minutos.

Otro estudio relacionado con pesticidas muestra la importancia que se ha tenido a través de los años a la investigación de los clorofenoles debido a su alta toxicidad y baja biodegradabilidad aplicando para su evaluación diferentes procesos tal como aquellos que se basan en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2 + UV, fenton, foto enton), fotólisis, fotocátalisis y los procesos basados en ozono (O_3 , O_3 + UV y O_3 + catálisis). La evaluación final está basada en el tiempo de vida media el proceso de ozono simple obtiene un menor tiempo para la degradación de los compuestos mono, tri y tetraclorofenol. También los procesos basados en el peróxido de hidrógeno obtienen menor tiempo de degradación sobre estos compuestos teniendo además la ventaja sobre el ozono simple por ser procesos de menor costo. Además del proceso de ozono simple, los procesos combinados de O_3 /UV y foto fenton resultaron adecuados para la degradación del tetraclorofenol. [53].

1.7 Tipo de reactores

1.7.1 Reactores que emplean lámparas

En un gran porcentaje de estudios se utilizan lámparas para la degradación de diversos contaminantes. Las lámparas más empleadas son de mercurio, xenón y los denominados simuladores solares, que proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm. Existen diversos sistemas comerciales basados en los diferentes tipos de lámparas mencionados anteriormente. Uno de estos sistemas consiste en que el agua a tratar circula a través del espacio existente entre dos tubos concéntricos de vidrio y el foco de luz está situado dentro del tubo interior. La radiación UV es suministrada por lámparas tipo fluorescente de 40 volts (figura 1.8) [13]. Otros dispositivos existentes están basados en lámparas de mayor potencia, como es el caso de los sistemas denominados "Solar box", (figura 1.9) que consiste en una caja que contiene una lámpara cilíndrica situada en el foco de la parábola [54].

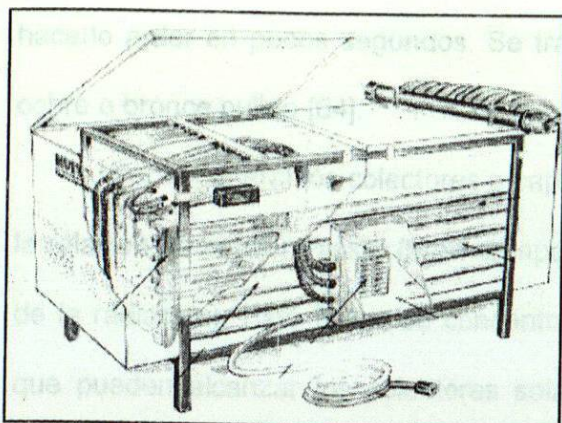


Figura 1.8 Sistema fotocatalítico comercial con 72 lámparas fluorescentes UV para tratamiento de aguas [13].

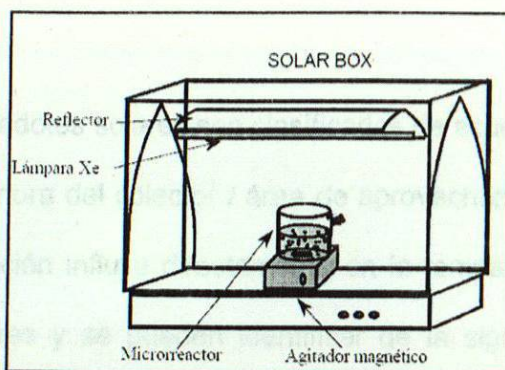


Figura 1.9 Simulador solar [54].

Existen diversas geometrías de reactores, según el tipo de contaminante y lámpara (UV-visible), que de acuerdo a su posición puede situarse de forma interna en un reactor de tipo anular o externa ya sea en el fondo del reactor dentro de un tubo de cuarzo, o en lados del reactor, también existen geometrías de tipo tubular [41,53-60].

1.7.2 Reactores con concentradores o captadores solares.

Los concentradores son dispositivos capaces de aprovechar la energía solar con un sistema de espejos que concentran la energía proveniente del sol en un punto. El concentrador más simple y conocido que se ha utilizado desde la antigüedad para quemar pequeños objetos es la lupa. Un relato muy antiguo (212 AC) menciona que, a petición del rey Heron, Arquímedes quemó las naves romanas utilizando un gran espejo cóncavo [63].

Lavoisier construyó un concentrador con una lente de más de un metro de diámetro que alcanzaba temperaturas de 1700°C con el que podía fundir platino [63].

Griegos, romanos y chinos desarrollaron espejos curvados que podían concentrar los rayos del Sol sobre un objeto con intensidad suficiente como para

hacerlo arder en pocos segundos. Se trataba de reflectores solares a base de plata, cobre o bronce pulido [64].

Por lo general los colectores o captadores solares son clasificados de acuerdo a la relación de concentración (área de apertura del colector / área de aprovechamiento de la radiación). Este factor de concentración influye directamente en la temperatura que pueden alcanzar los colectores solares y se pueden identificar de la siguiente manera [65]:

- a) Reactores de alta concentración o temperatura, superior a 400°C

Estos colectores emplean un paraboloide de revolución con seguimiento solar de alta calidad óptica consiguiendo concentrar entre 100 y 1000 veces la radiación solar sobre un foco puntual. En este grupo se encuentran los hornos solares, disco parabólico y el sistema de helióstatos con torre central (figura 1.10).

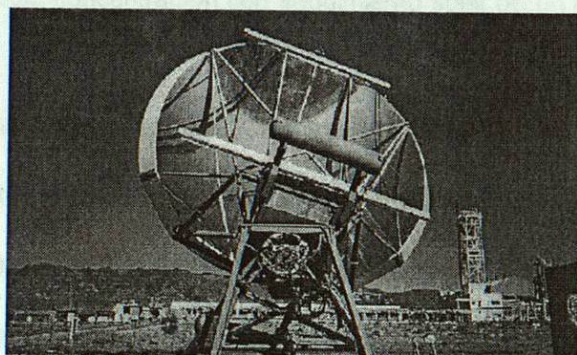


Figura 1.10 Colector solar de alta concentración [65].

- b) Reactores de concentración media o media temperatura, (150°C - 400°C).

Los dispositivos de concentración solar fueron los que se usaron en un primer lugar para la implementación de procesos fotoquímicos usando luz solar. Dentro de este grupo se encuentran los colectores cilindro parabólico (CCP).

El colector solar cilindro-parabólico consiste en una estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento

solar en uno (azimut o elevación) o dos ejes (azimut + elevación) respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del captador sea siempre perpendicular a los rayos solares. En esta situación toda la radiación solar disponible sobre dicho plano de apertura va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor que se encuentra situado en el foco geométrico de la parábola (curva que refleja sobre su foco todo rayo de luz paralelo a su eje geométrico). Estos tipos de colectores concentran la luz solar entre 5 y 50 veces (figura 1.11).

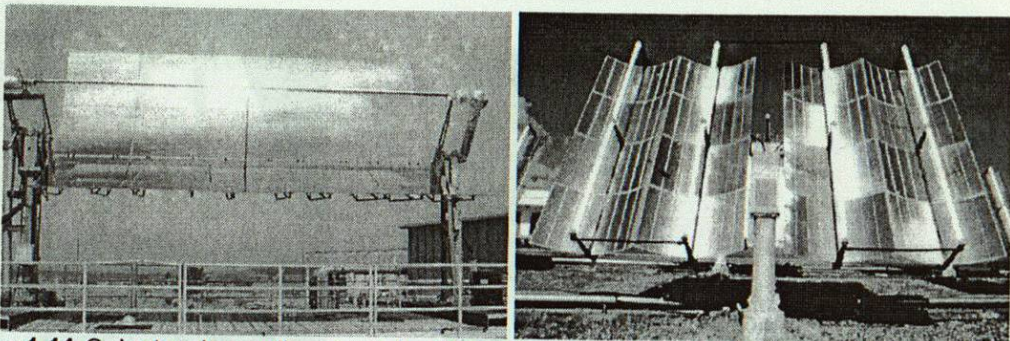


Figura 1.11 Colector de media concentración con seguimiento solar de un eje (izquierda) y dos ejes (derecha) [66, 73].

c) Reactores sin concentración o baja temperatura, hasta 150°C.

Estos tipos de colectores se caracterizan por ser estáticos y no poseer ningún tipo de seguimiento solar, los cuales se pueden clasificar de la siguiente manera [67]:

- Reactores de flujo de película, basado en una placa inclinada sobre la que cae lentamente el agua de proceso (figura 1.12).
- Placa cerrada, consiste en dos placas entre las cuales circula el flujo utilizando una pared de separación (figura 1.13).
- Tubular, consiste en una serie de tamaño variable conectados en paralelo para hacer circular al flujo más rápido que en la superficie plana (figura 1.14).
- Balsa superficial, consisten en un depósito tipo balsa con poca profundidad para permitir que penetre la luz a lo largo del espesor de agua existente (figura 1.15).



Figura 1.12 Reactor de película (TFFBR) [67].

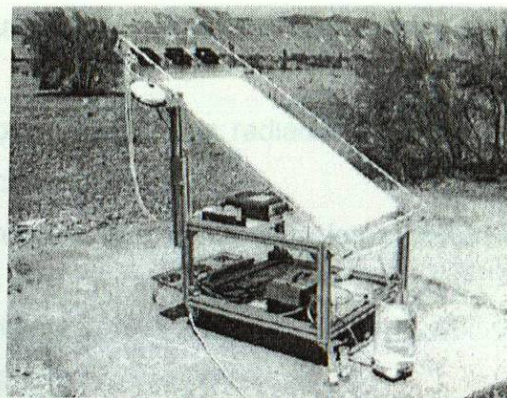


Figura 1.13 Reactor de placa cerrada (DSSR) [73].

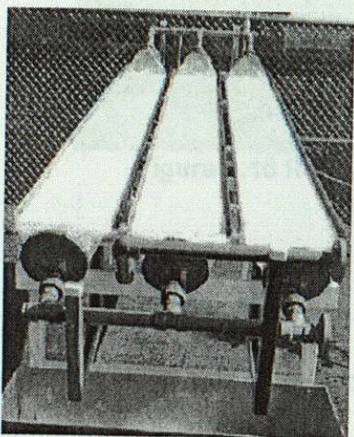


Figura 1.14 Colector tubular [67].

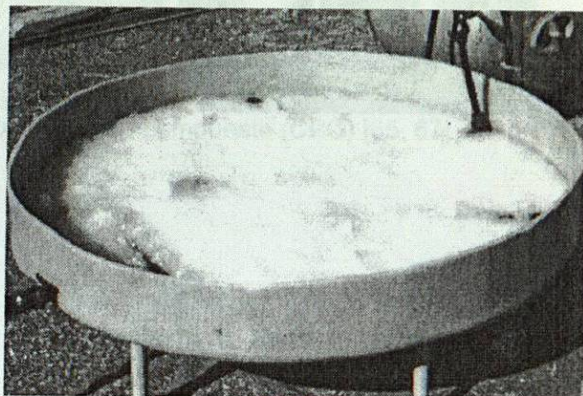


Figura 1.15 Balsa superficial [73].

d) Reactores cilindro parabólico compuesto (CPC).

Los reactores cilindro parabólico compuesto son colectores estáticos con una superficie reflectante cuya sección es una parábola enfocada hacia un absorbedor cilíndrico, que por lo general es un cilindro transparente (figura 1.16).

Estos reactores son una mezcla de los reactores cilindro parabólico y los sistemas sin concentración y se caracterizan por tener las ventajas de ambos sistemas que se describen a continuación [68]:

1. Se puede producir flujo turbulento que favorece a la transferencia de materia.
2. Permite el uso de reactores presurizados, para evitar pérdidas de compuestos volátiles y para aumentar la concentración de O_2 , si lo fuese necesario.
3. No se produce aumento de temperaturas relevantes en una reacción.

4. Aprovecha la radiación directa y difusa a diferencia de los sistemas de concentración.
5. Su rendimiento óptimo es alto porque aprovecha toda la radiación que les llega, obteniendo una alta eficiencia en las reacciones.
6. El costo de construcción e instalación resulta más barato que los sistemas de concentración.

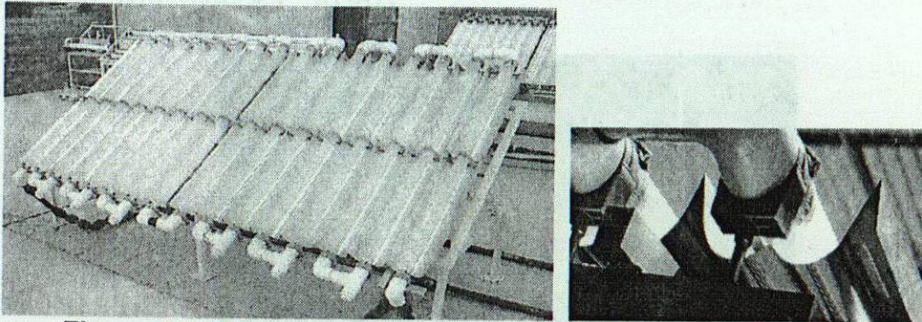


Figura 1.16 Reactor cilindro parabólico compuesto (CPC) [65, 67].

1.7.3 Reactores a gran escala.

La primera planta piloto solar que comenzó a desarrollar experimentos de tratamiento de agua, a finales de los años 80, fue el National Solar Thermal Test Facility, en los Laboratorios Sandia en Albuquerque (New Mexico, USA). Estos experimentos se llevaron a cabo en colectores de tipo cilindro parabólico (CCP). Esta planta estaba formada por un total de 6 captadores cilindro parabólicos con seguimiento solar en un eje, con una apertura de 2.13 metros, longitud de 36.4 metros y un área de apertura de 465 m^2 (figura 1.17) [69].

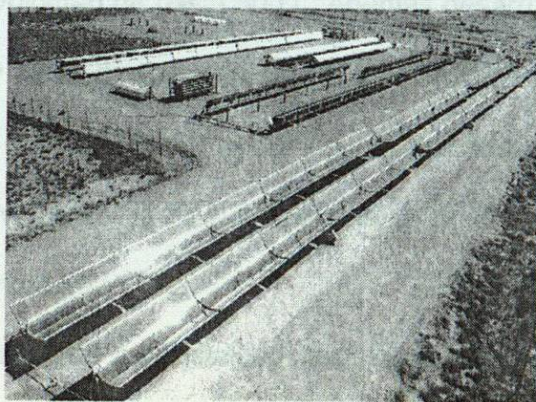


Figura 1.17 Colectores cilindro parabólico instalados en los Laboratorios Sandia [70].

En el año de 1990, se diseñó y construyó una instalación solar (similar a la planta de los laboratorios Sandia), situada en la Plataforma Solar de Almería (PSA) en España, basada en 12 captadores Helioman con seguimiento solar en dos ejes, en la que cada uno soportaba un total de 32 espejos en 4 parábolas paralelas con un área de captación de 32m^2 (figura 1.18) [67].

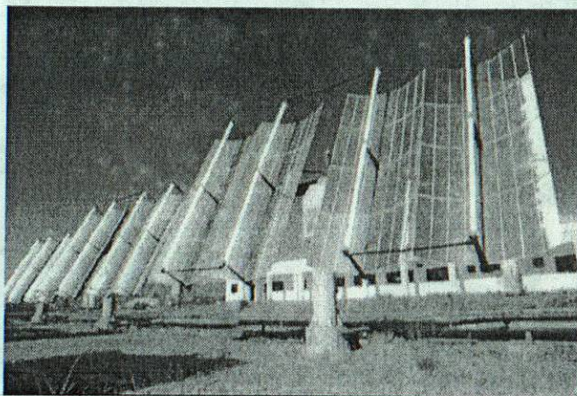


Figura 1.18 Captadores Helioman en la Plataforma Solar de Almería, España [70].

Dentro de las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería, se fueron desarrollando diversas plantas piloto de colectores tipo cilindro parabólico (CCP) compuesto de 4 colectores solares (128 m^2) con seguimiento solar en dos ejes. En el año de 1994 instalaron la primera planta de tipo parabólico compuesto (CPC), de 3 módulos de 3 m^2 de superficie y volumen de 250 L para un volumen irradiado de 108 L, en el tubo absorbedor. En el año 2002 instalaron un captador de 15 m^2 para realizar experimentos con un volumen de hasta 300 L. Además desarrolló pequeños prototipos gemelos de 3.08 m^2 y 40 L, de los cuales 22 L es el volumen irradiado. Desde 2004 instalaron un CPC de diámetro de 50 mm adecuado especialmente para aplicaciones de foto-fenton con un volumen de 75 L acoplado a un reactor biológico de 150 L y un sistema de ozonización de 50 L [71].

En el verano de 1998 fue instalada una planta solar para la degradación de contaminantes orgánicos, utilizando reactores de tipo placa plana (DSSR) en la fábrica

Wolfsburg de la Agencia Volkswagen en Alemania (figura 1.19). La planta operaba en modo de reciclo y consistía de doce reactores de doble hoja con un área total irradiada de 27.6 m^2 . Estos reactores se conectaban por medio de una tubería de recirculación con el tanque. El flujo de 500 L que provenía de la planta de tratamiento biológico era bombeado hacia el tanque y donde era mezclado el catalizador [72].



Figura 1.19 Planta piloto tipo placa plana (DSSR) instalada en la fábrica Wolfsburg de la agencia Volkswagen [71].

En Túnez, se construyó una planta solar situada en una fábrica textil donde utilizaron reactores planos de película (TFFBR), que de acuerdo a estudios previos demostraron ser eficientes en la degradación de aguas residuales textiles además que este tipo de reactores son de construcción sencilla, de costo y consumo de energía bajo. Esta planta se conformaba por dos reactores con un ancho de 2.5 m y una longitud de 10 m. y área total irradiada de 50 m^2 , orientados hacia el sur con una inclinación de 20° (figura 1.20). El funcionamiento operativo de los reactores se efectuaba ya sea en flujo paralelo o en cascada y en modo continuo o recirculación, respectivamente, dependiendo de la cinética de la reacción [71].

Figura 1.21 Colectores solares instalados en el IMTA [72].



Figura 1.20 Planta piloto de un reactor plano de película (TFFBR) instalado en una industria textil en Túnez [71].

En México, existe una institución que cuenta con una plataforma solar dedicada al desarrollo de investigación y tecnología en la degradación de contaminantes en agua. Esta institución es el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) campus Morelos. Esta plataforma solar emplea varios tipos de geometrías de colección solar para la realización de experimentos múltiples. Cuenta con colectores de bajo flujo radiativo (colectores plano y parabólico compuesto) y medio (colector de canal parabólico con seguimiento automático del movimiento diario aparente del sol (figura 1.21) [73].

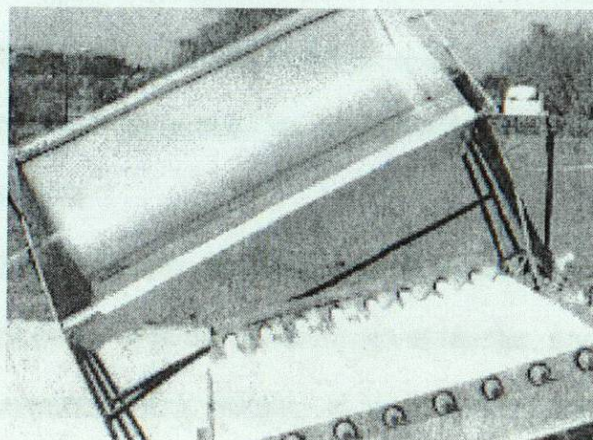


Figura 1.21 Colectores solares instalados en el IMTA [72].

1.8 Principales variables en el proceso de depuración.

Entre los factores o variables que influyen en el proceso de depuración, se mencionan a continuación:

a) Reactor. Este parámetro derivado del diseño y tipo de reactor, influyen en el resultado final de la reacción y factores como la geometría, óptica, soporte de catalizador (si se emplea), hidráulica del sistema, tipo de flujo, etc., intervienen sobre el rendimiento final del reactor [74].

b) Materiales. Dado que se tiene que tomar en cuenta la alta transmisividad que se requiere en UV así como su resistencia a la degradación, la elección de los materiales para la construcción de reactores, resulta limitada [53,75]. A continuación se describe los posibles materiales que se pueden emplear:

- Materiales plásticos. De este tipo de materiales se encuentra los politetrafluoretileno, etileno-tetrafluoroetileno, etilpropileno fluorado, materiales acrílicos, etc. Sin embargo, una de sus principales desventajas es la necesidad de incrementar el espesor del material cuando se desea que el reactor soporte condiciones de presión media o elevada y el hecho de que las conexiones normalmente pueden soportar menos presión debido a la falta de rigidez del material. Esto puede suponer un problema cuando se desea impulsar el agua a través de colectores conectados en serie.

- Material de vidrio. El vidrio es otro material alternativo, pero el vidrio común, no es adecuado porque absorbe parte de la luz UV que llega al reactor, por su alto contenido de hierro. El cuarzo es un material muy efectivo, el único inconveniente es que es muy costoso. En estos casos se recomienda utilizar material con un bajo contenido de hierro, como lo es el borosilicato, la cual parece ser la opción más viable, práctica y económica en la actualidad [71].

En la figura 1.22 se puede observar la transmitancia de los materiales que se pueden emplear para el diseño de los reactores y entre los que presentan mejor transmitancia por arriba del 85% son el Cuarzo, Pyrex y Duran.

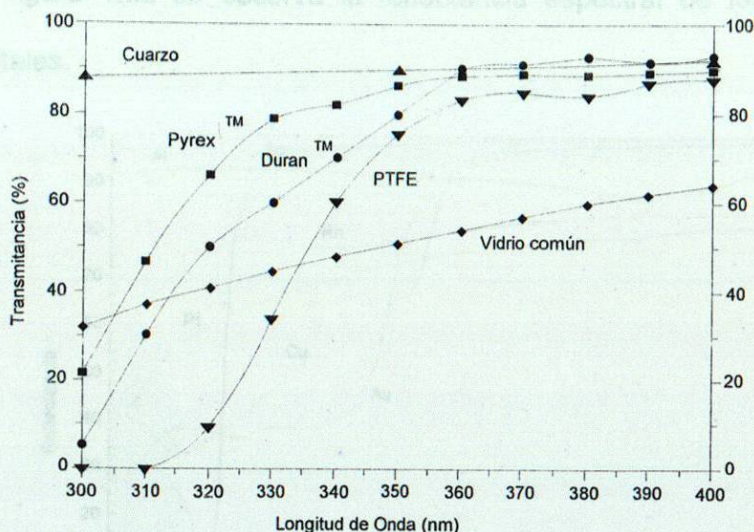


Figura 1.22 Transmitancia de diferentes materiales válidos para reactores [45, 67].

Cuando se emplea la radiación solar como fuente de irradiación en la descomposición de contaminantes, intervienen otros factores o variables, además de los antes mencionados y son los siguientes:

a) Superficie Reflejante.

Este parámetro tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de radiación lumínica, lo cual pudiera estar compuesto por un material que sea altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta. Los espejos tradicionales basados en plata tienen una elevada reflectividad (radiación reflejada / radiación incidente) en el visible, pero no así en el intervalo de longitudes de onda de 300 y 400 nm, siendo la mejor opción la utilización de espejos a base de aluminio. Una superficie de aluminio sin protección se va a oxidar y degradar rápidamente con lo que va a perder sus características. Una de las maneras de resolver este problema es proteger la capa de aluminio mediante una capa de

anodizado (delgada capa de óxido), para elevar la resistencia a la abrasión y de agentes externos. Otra posible solución son las superficies reflectantes de tipo sandwich que se componen de tres partes, plástico – aluminio – plástico [65,67].

En la figura 1.23 se observa la reflectancia espectral de los materiales de diferentes metales.

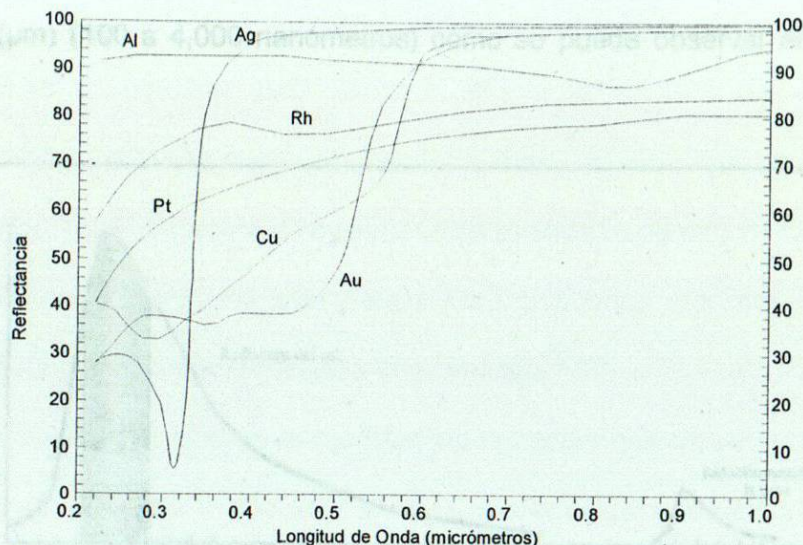


Figura 1.23 Reflectancia espectral de los diferentes metales [67].

b) Proyección de sombras

Las sombras es un factor determinante que se debe contemplar en el cálculo del reactor, debido a que afecta en el proceso de la reacción [76].

c) Radiación Solar

Para evaluar y diseñar sistemas de depuración de agua empleando energía solar, se requiere de conocer información detallada sobre la radiación solar, la cual se describe de manera general a continuación:

Se conoce por radiación solar al conjunto de radiaciones electromagnéticas emitidas por el Sol. El Sol se comporta prácticamente como un cuerpo negro que emite energía siguiendo la ley de Planck a una temperatura de unos 6000 K. La radiación solar se distribuye desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. No toda la radiación alcanza

la superficie de la Tierra, pues las ondas ultravioletas, más cortas, son absorbidas por los gases de la atmósfera fundamentalmente por el ozono. La magnitud que mide la radiación solar que llega a la Tierra es la irradiancia, y su unidad es el W/m^2 [77].

El sol emite energía en forma de radiación de onda corta, principalmente en la banda del ultravioleta, visible y cercano al infrarrojo, con longitudes de onda entre 0.1 y 4 micrómetros (μm) (100 a 4,000 nanómetros) como se puede observar en la figura 1.24 [78]:

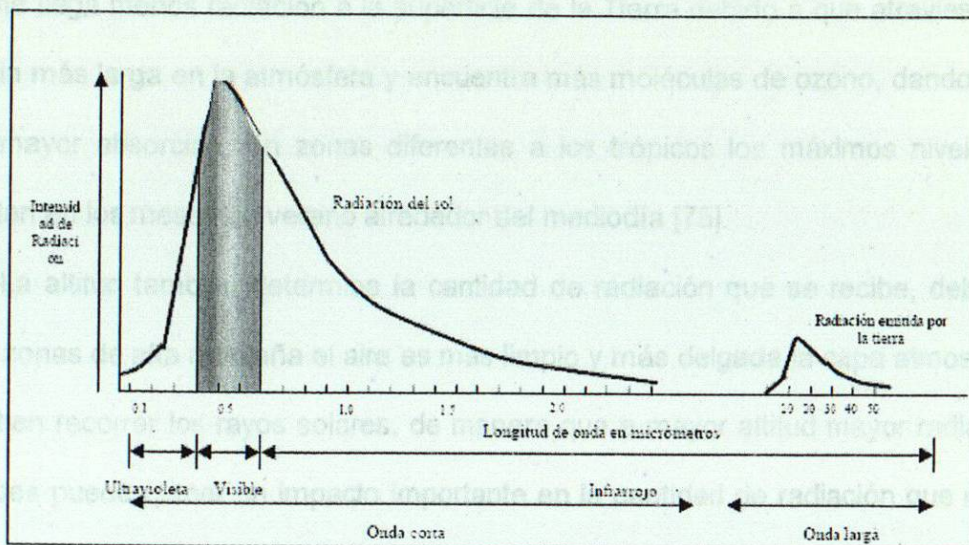


Figura 1.24 Gráfica de la cantidad de radiación solar y terrestre [79].

La región visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) corresponde a la radiación que puede percibir la sensibilidad del ojo humano e incluye los colores: violeta, azul, verde, amarillo, naranja y rojo. La radiación ultravioleta (UV) es una forma de energía radiante invisible que cubre el rango de longitudes de onda entre los 100 y los 400 nanómetros y usualmente es clasificada en tres categorías de acuerdo con la longitud de onda: UV-A (entre 315 y 400 nm), UV-B (entre 280 y 315 nm) y UV-C (entre 100 y 280 nm). La región del infrarrojo se encuentra entre los 700 y los 4000 nanómetros [75].

Los niveles de radiación en la superficie dependen de varios factores como son: la posición del sol, altitud, latitud, nubosidad, cantidad de ozono en la atmósfera y la reflexión terrestre [75].

Los niveles de radiación varían durante el día y a lo largo del año, presentándose los mayores niveles en el día cuando el sol se encuentra en su máxima elevación, esto es entre las 10 a.m. y las 2 p.m. (cerca del 60% de la radiación es recibida a estas horas), mientras que, cuando el ángulo del sol está más cercano al horizonte llega menos radiación a la superficie de la Tierra debido a que atraviesa una distancia más larga en la atmósfera y encuentra más moléculas de ozono, dando lugar a una mayor absorción. En zonas diferentes a los trópicos los máximos niveles se presentan en los meses de verano alrededor del mediodía [75].

La altitud también determina la cantidad de radiación que se recibe, debido a que en zonas de alta montaña el aire es más limpio y más delgada la capa atmosférica que deben recorrer los rayos solares, de manera que a mayor altitud mayor radiación. Las nubes pueden tener un impacto importante en la cantidad de radiación que recibe la superficie terrestre, generalmente las nubes densas bloquean más radiación que una nube delgada [75].

La radiación varía de acuerdo con la ubicación geográfica; sobre la zona ecuatorial los rayos solares caen más directamente que en las latitudes medias y la radiación solar resulta ser más intensa en esa área [75].

Las condiciones de lluvia también reducen la cantidad de radiación. La contaminación trabaja en forma similar que las nubes, de tal forma que la contaminación urbana reduce la cantidad de radiación que llega a la superficie de la tierra [75].

En la irradiancia solar global sobre una superficie arbitrariamente orientada e inclinada se puede distinguir tres tipos de componentes o contribuciones implicadas en el diseño del reactor solar [80]:

1. Irradiancia solar directa (I_b): Aquella que se recibe del Sol sin haber sufrido ningún cambio de dirección por reflexión o difusión a su paso por la atmósfera. Esta radiación se mide mediante un instrumento llamado pirheliómetro.

2. Irradiancia solar difusa (I_d): Es la potencia por unidad de área recibida por una superficie procedente de la difusión de la radiación solar a su paso por la atmósfera y reflexión de nubes. Para medir la radiación difusa se utiliza el instrumento de piranómetro provisto de un dispositivo de sombra que permite ocultar el sensor de la radiación directa.

3. Irradiancia solar global (I_g): Irradiancia solar total que recibe una superficie plana. Para su medición se utiliza el instrumento llamado piranómetro. Esta irradiancia es la suma de las componentes directa y difusa de la radiación solar más la irradiancia reflejada por el entorno cercano (I_r):

$$I_g = I_b + I_d + I_r$$

Para evaluar la radiación solar existe una aproximación matemática en la que implica una relación entre la concentración de sustrato (C_i), el tiempo experimental (t), el volumen total del reactor (V_t), la superficie iluminada de los colectores (A_r) y la intensidad de la radiación UV global en el emplazamiento (UV_G , $W_{UV} m^{-2}$) medida por un radiómetro.

$$Q_{UV,n} = Q_{G,n-1} + (t_n - t_{n-1}) UV_{G,n} \cdot \frac{A_r}{V_t}$$

donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra y $Q_{UV,n}$ es la energía acumulada por unidad de volumen ($kJ L^{-1}$) incidente en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento [81].

1.9 Conclusión del capítulo.

En general, México cuenta con redes de monitoreo y normas que regulan la calidad del agua así como diferentes tipos de tratamiento para eliminar contaminantes del agua residual y se ha visto el crecimiento, aunque en una pequeña proporción, de la reutilización del agua la cual se distribuye en los diferentes sectores de tipo municipal e industrial. Sin embargo, según fuente de la CONAGUA, sólo una cantidad de agua residual total generada de tipo industrial es tratada y/o reutilizada. Esto pudiera deberse a que los métodos de tratamiento convencional son insuficientes para tratar contaminantes persistentes como los generados por la industria textil, lo que obliga a buscar otras alternativas de tratamiento tal como son los procesos de oxidación avanzada, tecnologías que son pocas conocidas y aplicadas en el país, pero que pudieran ser adecuados para resolver este tipo de problema en su totalidad.

También se hizo la revisión del estado del arte de los diseños de reactores que utilizan fuente de iluminación artificial y/o solar, así como de colectores solares, empleando los procesos de oxidación avanzada principalmente los procesos fotoquímicos identificando el nivel en que fueron aplicados, es decir, de laboratorio, piloto o implementados a gran escala en una industria en particular. Adicionalmente se pudo identificar las variables o factores que influyen en el diseño y funcionamiento de un reactor según su fuente de irradiación, lo cual contribuyeron a fijar el objetivo principal de este proyecto como es el diseño y construcción del sistema dual.

Debido a las condiciones climáticas del Monterrey y su área metropolitana (AMM) que posee gran cantidad de radiación solar por año además de ser una ciudad industrial y tener un apogeo de crecimiento industrial y urbano actual, se pretende en esta tesis diseñar, construir y evaluar la decoloración o descomposición de colorantes y herbicidas bajo irradiación solar en función del tiempo para conocer la factibilidad en la aplicación de depuración del agua residual de la industria textil de Monterrey.

1.10 Bibliografía.

- 1 SEMARNAT, **Libro electrónico: Indicadores básicos del desempeño ambiental en México (2005).**
http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/snia/Documents/pdf/Indicadores_basicos_2005.pdf
- 2 CONAGUA, **Libro electrónico: Estadísticas del agua en México, (2008).**
<http://www.conagua.gob.mx/conagua/Espanol/TmpContenido.aspx?id=Publicaciones%20008%20%20%20PUBLICACIONES%20CONAGUA%2008%20%20%20>
- 3 R.M. Christie, **Libro: Environmental aspects of textile dyeing**, Woodhead publishing textile, (2007).
- 4 INEGI, **Libro electrónico: Estadísticas del medio ambiente de la zona metropolitana de Monterrey (2001).**
http://www.inegi.gob.mx/prod_serv/contenidos/espanol/biblioteca/Default.asp?accion=1&upc=702825480486
- 5 Secretaría de Economía, **Programa para la competitividad de la cadena de fibra textil-vestido.**
www.economia.gob.mx/pics/p/p1326/PCFTV-1.pdf
- 6 BANCOMEXT, **Trade and Investment Opportunities in the Textile Industry (2003).**
- 7 H.D. Mansilla, C. Lizama, A. Gutarra y J. Rodríguez, **Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil**, Red CYTED 20 Capítulo13, (2001).
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED>
- 8 M.K.Silva, R.G.Marques, N.R.C.F.Machado and O.A.A.Santos, **Evaluation of Nb2O5 and Ag/Nb2O5 in the photocatalytic degradation of dyes from textiles industries**, Braz. Jo. Chem. Eng., 19 (2002) 359-363.
- 9 Y. Dong, K. He, B. Zhao, Y. Yin, L. Yin, A. Zhanga, **Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucita**, Catal. Commun. 8 (2007) 1599–1603.
- 10 Purificación del aire y tratamiento del agua.
<http://www.lennotech.com/espanol/industria-textil.htm>
- 11 W.H. Glaze, **Drinking Water with Ozone**, Environ. Sci. Technol., 21 (1987) 224-230.
- 12 S. Malato, **Fundamentos Básicos de Fotocatálisis. Procesos de Oxidación Avanzada - Curso: Descontaminación y desinfección de agua y aire mediante procesos solares de oxidación avanzada CIEMAT, (2008).**
- 13 J. Blanco, S. Malato, C.A. Estrada, E.R. Bandala, S. Gelover y T. Leal, **Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: Estado del arte**, Red CYTED 08Capítulo03, (2001).
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/>
- 14 A. Rodríguez, A. Fernández, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J.M. Sanza, **Libro: Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales**, CITME, CEIM, Comunidad de Madrid. Madrid, (2006) 136.
http://mx.wrs.yahoo.com/_ylt=A0oG75qkQLZJvQUAftdzKRh.;_ylu=X3oDMTEzYjc2b3JsBHNlYwNzcgRwb3MDMQRjb2xvA2FjMgR2dGkA01YQzAwMl8y/SIG=14piqcg9/EXP=1236767268/**http%3a//www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/Publicacion/doc/VT/VT2_Tratamientos_avanzados_de_aguas_residuales_industriales.pdf
- 15 M.I. Litter, **Tecnología avanzadas de oxidación: Tecnología solares**, Unidad de actividad química, Centro atómico constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), (2005).
- 16 E. García, A. Rodríguez, R. Rodríguez, **Alternativas técnicas para la eliminación de plaguicidas en el medio ambiente, (1998).**
<http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1039293>
- 17 J.A. Cabrera, M^a J. Cuesta, M. Pérez, **Detoxificación solar**, Informes de vigilancia tecnológica (VT) en tecnologías medioambientales y energía, (2006).
<http://www.madrimasd.org/citme/Informes/default.aspx>

- 18 Luis Fernando Garcés Giraldo, Edwin Alejandro Mejía Franco, Jorge Julián Santamaría Arango, **La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales**, Revista Lasallista de Investigación, (2004).
- 19 L. Gómez, **Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada**, Ingeniería Química. Madrid No 371 (2000) 211-216.
- 20 S. Ruiz, **Tesis: Desarrollo de métodos de electroforesis capilar en fase micelar. Aplicación al análisis de herbicidas y de sus productos de degradación**, Universitat Politècnica de Catalunya, (2001).
- 21 **Desinfección de agua mediante fotocatalisis solar, adaptado de tecnología.**
<http://www.imta.gob.mx/instituto/ia2007/desinfeccion-agua-fotocatalisis.html>
- 22 K. Hunge, **Libro: Industrial Dyes, Chemistry, properties, applications**, (2003).
- 23 A. Walters, D. Santillo, P. Johnston, **Libro: El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales**, (2005).
- 24 Alizarin Red S Staining Protocol for Calcium, Life Science Information Network (2007).
http://www.ihcworld.com/protocols/special_stains/alizarin_red_s.htm
- 25 StainFiles, Alizarin Red S. Última actualización mayo 2005.
<http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/58005.htm>
- 26 P. Zuccaa, C. Vincia, F. Sollaia, A. Rescigno and E. Sanjusta, **Degradation of Alizarin Red S under mild experimental conditions by immobilized 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine-Mn(III) as a biomimetic peroxidase-like catalyst**, J. Mol. Catal. A: Chem. 288 (2008), 97-102.
- 27 Wikipedia, Eosina. Última actualización 6 de Febrero de 2009.
<http://es.wikipedia.org/wiki/Eosina>
- 28 Abbey color, Eosin Y for manufacturing eosin stains, (2007)
- 29 I. Poullos, E. Micropoulo, R. Panou, E. Kostopoulou, **Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides**, Appl. Catal. B: 41 (2003) 345-355.
- 30 D. Sánchez, A. Martínez, E. López, U. Ortiz, **Actividad fotocatalítica de Li-Bi₂MoO₆ y H-Bi₂MoO₆ en la degradación de Rodamina B por acción de luz visible**, División de estudios de Posgrado FIME-UANL, Ingenierías XI, 39(2008)36-41.
- 31 D.S. Kim, Y.S. Park, **Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant**, Chem. Eng. J., 116 (2006) 133-137.
- 32 Wikipedia, Indigo carmine. Última actualización, 23 de Enero de 2009.
- 33 N. Barka, A. Assabbane, A. Mounah, Y. Ait Ichou, **Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres**, J. Hazar. Mater., 152 (2008) 1051-1059.
- 34 **Resumen de Salud Pública – Clorofenoles**, (1999).
- 35 R.D. Coteiro, A.R. De Andrade, **Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its byproducts using Ti/Ru_{0.3}O₂ (M=Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency**, J. Appl. Electrochem. 37(2007) 691-698.
- 36 K.Schwarz, **4-Chlorophenol pollution: Is Fenton's reaction the answer?**, Florida Water Resources Journal, (2002) 27-32.
- 37 E. Gil, M. Cabrera, S.A. Jaramillo, **Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente – 4-clorofenol**, Universidad Eafit (2003) 60-75.
- 38 Wikipedia, Diuron. Última actualización, 14 de diciembre de 2008.
<http://es.wikipedia.org/wiki/Diuron>
- 39 Registro Estatal de emisiones y fuentes contaminantes, Diurón, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Gobierno de España (2007)
<http://www.prtr-es.es/Diuron,15624,11,2007.html>
- 40 Sigma Aldrich, 2009.
<http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html>
- 41 A.K. Ray, A.A.C.M. Beenackers, **Development of a new photocatalytic reactor for water purification**, Catal. Today, 40 (1998) 73-83.

- 42 A.K. Ray, A.A.C.M. Beenackers, **Novel photo catalytic reactor for water purification**, AIChE J. 44 (1998), 477-483.
- 43 K. Mehrotra, A. K. Ray, **Performance enhancement of photocatalytic reactor utilizing flow instability**, Int. J. Chem. Reactor Eng., 1(2003), 1-20.
- 44 P.K. Dutta, A. K. Ray, **Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification**, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5249 – 5259.
- 45 A.E. Cassano, O.M. Alfano, R.J. Brandi y C.A. Martín, **Diseño de reactores para fotocátalisis: conceptos fundamentales**, Red CYTED 16 capítulo 10, (2001).
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/>
- 46 J. Blanco, S. Malato, J. Peral, B. Sánchez y A.I. Cardona, **Diseño de reactores para Fotocátalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones**, Red CYTED 17Capítulo11, (2001).
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/>
- 47 E.G. Pavas, P.A. Camargo, C.C. Jones, T.F. Pineda, **Oxidación fotocatalítica de cianuro**, Universidad de Eafit, GIPAB (2005).
- 48 E.G.Pavas, C. Giraldo, P.A. Camargo, C. Ossa, **Proceso acoplado físico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con Cianuro**, Universidad de Eafit, GIPAB (2005).
- 49 L.F. Garcés, G.A. Peñuela, **Cinética de degradación y mineralización de colorante Naranja Reactivo 84 en aguas**, Revista Lasallista de investigación, 2(2005).
- 50 R.L. Romero, O.M. Alfano, A.E. Cassano, **Reactor fotocatalítico anular con TiO₂ en suspensión acuosa: Resultados teóricos y experimentales de la degradación de tricloroetileno**, Instituto de desarrollo tecnológico para la Industria Química, INTEC, 17(2005)1850-1158.
- 51 N. Miranda, N. Klammerth, M.I. Maldonado, S. Malato, J.M. Coronado, B. Sánchez, **Degradación de contaminantes emergentes a baja concentración en planta piloto mediante procesos solares avanzados de oxidación**, Plataforma Solar de Almería, II Simposio Latinoamericano. Procesos avanzados de oxidación y sus combinaciones con otros procesos: Principios y aplicaciones, Silapao (2008).
- 52 N. Benítez, C. Mendoza, P. Osorio, J. Cerón y C. Ariasa, **Aplicación de la fotocátalisis solar para la degradación de diuron y 2,4-d en aguas residuales. Aumento de la biodegradabilidad**, Universidad de Valle, Colombia, II Simposio Latinoamericano. Procesos avanzados de oxidación y sus combinaciones con otros procesos: Principios y aplicaciones, Silapao (2008).
- 53 M. Pera, V. García, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review**, Appl. Catal. B: 47 (2004) 219–256.
- 54 J. Giménez y D. Curcó, **Modelos cinéticos y radiación en sistemas fotocatalíticos**, Red CYTED 15 capítulo 09, (2001).
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/>
- 55 G. Zayani, L. Bousselmi, A. Ghrabi, K. Ghazzi, **Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique du colorant commercial azoïque (Jaune Cibacron FN-2R)**, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 (2002), p.838-845.
- 56 Ch. Sahunin, J. Kaewboran, M. Hunsom, **Treatment of Textile Dyeing Wastewater by Photo Oxidation using V/H₂O₂/Fe₂⁺ Reagents**, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, (2006).
- 57 S. Gautam, S. P. Kamble, S. B. Sawant, Vi. G. Pangarkar, **Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation**, Chem. Eng. J. (2005) 129-137.
- 58 A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, **Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water**, Appl. Catal. B, 31 (2001) 145–157.

- 59 M. I. Litter, M. Chocrón, P. Repetto, M. P. Pardo y M. A. Blesa, **Tratamiento de residuos nucleares líquidos por fotocátalisis heterogénea**.
- 60 R. L. Romero, O. M. Alfano, A. E. Cassano, **Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Annular Space**, Ind. Eng. Chem. Res. (1997), 36, 3094-3109.
- 61 F. V. Santos, E. B. Azevedo, G. L. Sant'Anna Jr, M. Dezotti, **Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters**, Braz. J. of Chem. Eng., Vol. 23, No. 04, (2006), 451 – 460.
- 62 M. A. Behnajady, N. Modirshahla, **Evaluation of Electrical Energy Per Order (EEO) with Kinetic Modeling on Photooxidative Degradation of C. I. Acid Orange 7 in a Tubular Continuous-Flow Photoreactor**, Ind. Eng. Chem. Res. (2006), 45, 553-557.
- 63 Colectores solares, **Autoconstrucción de cocinas y calentadores de agua**, Carlos Castillo (2007).
<http://www.tecnologiasapropiadas.com/biblioteca/CeutaEnergiaSolarParte3.pdf>
- 64 Una brevísima historia de la arquitectura solar, Mariano Vázquez Espí.
<http://habitat.aq.upm.es/boletin/n9/amvaz.html>
- 65 M.I. Maldonado, **Tesis doctoral: Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar**, Plataforma solar de Almería, CIEMAT (2000).
- 66 T. Mancini, **Parabolic Trough Testing and Component Evaluation at the NSTTF, U.S. Department of Energy**, Energy Efficiency and Renewable Energy, Sandia National Laboratories, (2003).
- 67 J. Blanco, **El reactor solar fotocatalítico: estado del arte**, Curso: Capítulo 17 "Posibilidades para la provisión de agua segura usando nuevas tecnologías", Proyecto SOLARWATER, (2005).
- 68 P. Fernández, **Tesis doctoral: Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas**, Universidad de Almería (2003).
- 69 W. Gernjak, **Reactores solares fotocatalíticos. Colectores solares para procesos fotoquímicos. Características tecnológicas de reactores para aplicaciones fotocatalíticas. Plantas comerciales**, Curso: Descontaminación y desinfección de agua y aire mediante procesos solares de oxidación avanzada CIEMAT, (2008).
- 70 S. Malato, **Depuración de aguas residuales conteniendo plaguicidas mediante fotocátalisis solar**, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y tecnológicas, (2004).
- 71 Informe anual, Plataforma Solar de Almería, CIEMAT, (2006).
- 72 D. Banhemann, **Photocatalytic water treatment: solar energy applications**, Solar Energy 77 (2004) 445-459.
- 73 Agencia Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo (AICD), **Facilidades Fotocatalíticas-Tecnologías económicas para la desinfección y descontaminación de aguas en zonas rurales de América Latina**, Argentina, Brasil, Chile, México y Perú, (2004).
- 74 J. Blanco, **Detoxificación de efluentes industriales**, Plataforma solar de Almería.
[http://www.dipalme.org/Servicios/Anexos/anexosiea.nsf/VAnexos/IEA-SA-C11/\\$File/SA-C11.pdf](http://www.dipalme.org/Servicios/Anexos/anexosiea.nsf/VAnexos/IEA-SA-C11/$File/SA-C11.pdf)
- 75 J. Blanco, S. Malato, J. Peral, B. Sánchez y A.I.I. Cardona, **Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones**, Red CYTED 17 capítulo 11 (2001).
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/>
- 76 M. A. Blesa, Ch. Navntoft, L.Dawidoswki, **Modelado de la radiación solar UV para aplicaciones en tratamientos de aguas**, Capítulo 07 "Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías", Proyecto SOLARWATER, (2005).
- 77 Radiación solar. Última actualización 26 de enero de 2009.
http://es.wikipedia.org/wiki/Radiaci%C3%B3n_solar

- 78 Radiación y brillo solar, Atlas climatológico de Colombia.
<http://www.ideam.gov.co/files/atlas/radiacion.htm>
- 79 Conceptos básicos de la radiación solar.
http://mx.wrs.yahoo.com/_ylt=A0oGkzPs9rVJSw0Ad2JzKRh.;_ylu=X3oDMTEzY3BxMW12BHNIYwNzcgRwb3MDMwRjb2xvA3NrMQR2dG1kA01YQzAwMI8y/SIG=12h6hjfqR/EXP=1236748396/**http%3a//observatorio.dama.gov.co/anexos/pdf/radiacionsolar.pdf
- 80 L. F. Zarzalejo, **Evaluación de la radiación solar. Instrumentación y medida**, Curso: Descontaminación y desinfección de agua y aire mediante procesos solares de oxidación avanzada CIEMAT, (2008).
- 81 P. Fernández, **Desinfección con reactores solares: experiencia operativa**, Capítulo 16 "Posibilidades para la provisión de agua segura usando nuevas tecnologías", Proyecto SOLARWATER, (2005).

CAPÍTULO 2

CONCEPTUALIZACIÓN DEL DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN

2.1 Concepto del reactor dual solar-artificial

El propósito de este trabajo de tesis fue diseñar y construir un *sistema dual en flujo continuo para la eliminación de contaminantes en agua* que trabaje con la irradiación solar en el estado de Nuevo León. De acuerdo a la investigación bibliográfica, se hizo la selección de la mejor opción de diseño para que este sistema dual (solar-uv) pudiera funcionar de una manera óptima a las condiciones ambientales del estado de Nuevo León.

Una de las características importantes de este diseño es el *funcionamiento dual* del sistema. El término *dual*, está basado en las fuentes de irradiación artificial - natural, empleando en la primera la *luz artificial de una lámpara UV-visible* y en la segunda *luz solar* lo que permitió definir, además de otros parámetros, el diseño del reactor para una función específica según la fuente de irradiación. La primera función consiste en un reactor de tubos concéntricos y el segundo en un reactor solar de tubos en serie, tipo serpentín y el cual tuvo como finalidad realizar una serie de pruebas que permitieran evaluar los resultados obtenidos en la degradación de contaminantes orgánicos en agua bajo irradiación solar, ya sea en forma separada o en conjunto según el tipo de contaminante a eliminar.

La finalidad de diseñar un reactor empleando la fuente de irradiación *artificial (UV-visible)* es eliminar microorganismos patógenos presentes en el agua residual, además, se busca que este reactor sea un complemento de la parte solar del sistema dual, para su uso en temporadas de baja intensidad solar.

En cuanto al reactor solar del sistema dual (reactor principal) se busca lograr eliminar los contaminantes orgánicos en el agua hasta conseguir su mineralización total (Agua y CO_2).

Como primera etapa de este proyecto de tesis, se efectuaron pruebas de la degradación de contaminantes orgánicos modelo mediante el proceso de fotólisis empleando el reactor de irradiación solar en flujo continuo para evaluar el funcionamiento óptimo del sistema y en base a estos resultados poder efectuar en una segunda etapa pruebas fotocatalíticas en funcionamiento dual mediante el empleo de un cerámico semiconductor como fotocatalizador.

2.2 Dimensionamiento y selección de materiales del sistema dual.

Basándose en el prototipo o maqueta y de la experimentación preliminar efectuada así como de la literatura existente, se definió las dimensiones, selección de material y flujo del sistema dual.

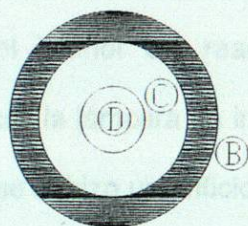
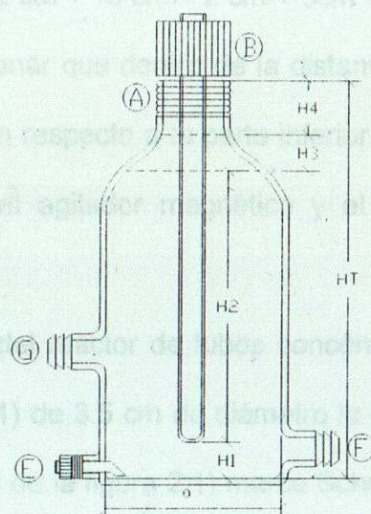
Para la construcción de los reactores del sistema dual, se empleó borosilicato que es uno de los materiales de vidrio más recomendados por su bajo contenido de hierro y lo cual resulta ser el más económico para este proyecto. Solo fue empleado vidrio de cuarzo en el tubo de encamisado de la lámpara, debido a que el cuarzo es un material invisible a la luz, lo que permite obtener una mayor irradiación durante las evaluaciones.

2.2.1 Reactor de tubos concéntricos.

La geometría del reactor de tubos concéntricos está basado en un reactor de tipo anular es decir, un tubo es introducido dentro del reactor para sumergir la lámpara.

Para establecer las dimensiones del reactor, uno de los factores que se tomaron en cuenta fue el grado de intensidad de la lámpara de irradiación de 4400

$\mu\text{W}/\text{cm}^2$ para obtener una óptima iluminación, lo que definió el ancho del reactor de tubos concéntricos. Otra variable considerada fue el vórtice (ver pto. 2.4.2.1) para definir la altura del reactor, por lo tanto las dimensiones definitivas del reactor resultaron de 10 cm de ancho (a) y 22 cm de altura (HT). En la figura 2.1 se puede observar la geometría del reactor.



Vista superior del tapón roscado

Figura 2.1 Reactor de tubos concéntricos.

A continuación se especifica las variables involucradas para la determinación de la altura del reactor de tubos concéntricos (HT):

La altura $H1$ es definida por la separación que resulta entre la base del reactor al tubo para la colocación de lámpara. La altura $H2$ es definida de la parte inferior del tubo a la altura formada por el volumen de 1L de agua. La altura $H3$ es definida por la diferencia de altura entre el volumen de 1 L de agua y el volumen desplazado por la

formación del vórtice. La altura $H4$ es definida por la altura del volumen desplazado por la formación del vórtice hasta la boca del reactor.

Por lo tanto se tiene que la altura HT es igual a:

$$HT = H1 + H2 + H3 + H4 \quad (1)$$

Sustituyendo la ecuación 1 por los valores obtenidos resulta una altura total de:

$$HT = 2 \text{ cm} + 15 \text{ cm} + 2 \text{ cm} + 3 \text{ cm} = 22 \text{ cm}$$

Es importante mencionar que dentro de la distancia de separación del tubo de colocación de la lámpara con respecto a la parte inferior del reactor fue de 2 cm, para evitar el rozamiento entre el agitador magnético y el tubo así como permitir una correcta agitación.

En la parte superior del reactor de tubos concéntricos se diseñó una abertura (ver detalle A de la figura 2.1) de 3.5 cm de diámetro la cual fue sellada con un tapón roscado GL 45 (ver detalle B de la figura 2.1) marca Schott de temperatura máxima de 180°C y un empaque de silicón (ver detalle C de la figura 2.1). La finalidad de esta abertura fue el facilitar hacia el interior del reactor la introducción del agitador magnético, catalizador y el tubo con la lámpara de irradiación. Además, para sujetar el tubo de inmersión de la lámpara se le hizo un orificio (ver detalle D de la figura 2.1) de igual diámetro en el centro del empaque de silicón del tapón roscado, asegurando su hermeticidad.

También se diseñó un orificio para la entrada de aire de 0.6cm de diámetro situado en la parte inferior del reactor (ver detalle E de la figura 2.1). La manera de introducir la manguera de aire fue a través de un tubo de vidrio con corte angular hacia abajo con un lecho poroso para evitar que la solución obstruyera la entrada de aire. El tubo de vidrio fue sujetado con el empaque de silicón colocado en el interior de un tapón roscado. La finalidad de introducir aire al reactor a través de este orificio es

mantener la mezcla en completa homogenización y en agitación constante para generar los radicales oxígeno O^{\bullet} durante la reacción.

Además, se colocaron dos orificios para la entrada (ver detalle F de la figura 2.1) y salida (ver detalle G de la figura 2.1) de flujo del reactor, cuyo diámetro resultó de 1.27 cm (1/2") y 3 cm de longitud para cada orificio.

2.2.2 Reactor solar.

El diseño del colector solar, fue basado en un colector tipo CPC (reactor de vidrio + el concentrador parabólico), lo cual se fue adecuando de acuerdo a las condiciones del proyecto hasta obtener la geometría más apropiada para el sistema dual, resultando un reactor de tipo serpentín.

Una vez definido el volumen del reactor de 1 litro y habiendo establecido las dimensiones del tubo de 40cm de longitud y diámetro interior de 2.54cm, a partir del prototipo preliminar, se definió el número de tubos del reactor solar de la siguiente manera:

Considerando una vuelta del reactor que se puede observar en la figura 2.2, se tiene que:

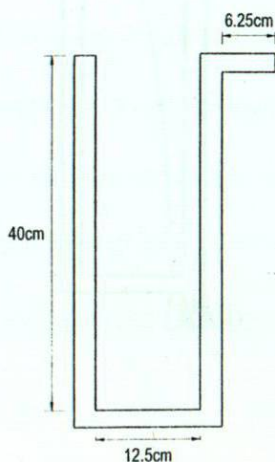


Figura 2.2 Esquema para una vuelta del reactor.

Longitud de tubo = 40 cm

Conexión entre tubos = 12.5 cm

Una vuelta sería 40 cm x (2 tubos) + 12.5 / 2 cm = 98.75 cm

De la ecuación del volumen se tiene que:

$$V = \frac{\pi D^2}{4} L$$

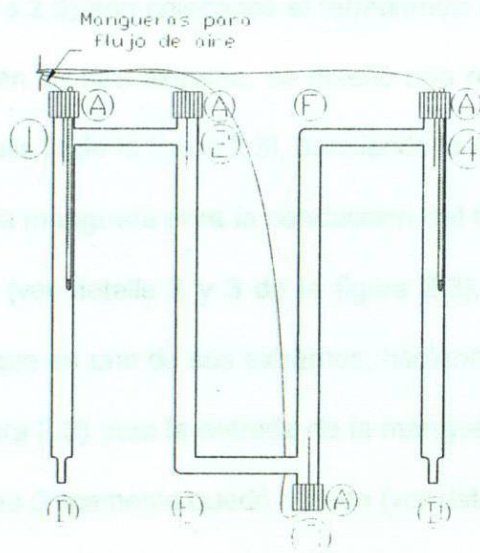
V = Volumen para una vuelta de reactor en m³.

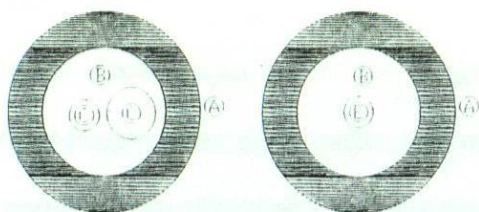
D= Diámetro del tubo en m.

L = Longitud de una vuelta del reactor en m.

$$V = \frac{\pi(0.0254)^2}{4} 0.9875 \quad V = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^3; \quad V = 0.5 \text{ L}$$

Por lo tanto, en una vuelta se obtiene un volumen de medio litro, por lo que se ocupará dos vueltas para alcanzar un volumen de 1L en el reactor, es decir 4 tubos de 2.54 cm de diámetro y tres conexiones de 1.91cm de diámetro y 12.5 cm de longitud y se puede observar en la figura 2.3.





Vista superior del tapón roscado

Figura 2.3. Reactor solar.

Además para facilitar la limpieza en el interior del reactor se colocó una abertura en uno de los extremos de cada tubo para la salida de flujo de agua o la solución a tratar y para su cierre hermético se colocaron tapones roscado GL32 (ver detalle A de la figura 2.3) marca Schott de temperatura máxima de 180°C y colocando en su interior, un empaque de silicón (ver detalle B de la figura 2.3). En adición al propósito que tienen los empaques de evitar la salida de agua por el tapón roscado, también tuvo la función de sujetar el termómetro de mercurio y la manguera para la entrada de aire realizando perforaciones u orificios (ver detalle C de la figura 2.3) de igual diámetro que estos elementos. En uno de los extremos del primer y cuarto tubo del reactor (ver detalle 1 y 4 de la figura 2.3) son colocados el termómetro de mercurio y la manguera para el flujo de aire y en su otro extremo, se diseñó una reducción de diámetro (1" a 3/8") tipo oliva (ver detalle D de la figura 2.3), definiendo la entrada y salida del reactor, con el fin de conectar la manguera para la conducción del flujo por el sistema. Para el segundo y tercer tubo (ver detalle 2 y 3 de la figura 2.3), también se les colocó un tapón roscado y empaque en uno de sus extremos, haciendo una perforación u orificio (ver detalle E de la figura 2.3) para la entrada de la manguera de flujo de inyección de aire y por el otro extremo únicamente quedó sellado (ver detalle F de la figura 2.3).

2.2.3 Concentrador parabólico.

Para la construcción del concentrador parabólico se optó por utilizar una lámina de aluminio anodizado por sus propiedades de reflectancia y protección a la abrasión.

Para el diseño del concentrador parabólico se consideró un ángulo de apertura con respecto a la normal y a partir de ese punto se fue definiendo el modelo parabólico, obteniéndose 4 reflectores en paralelo de 14.98 cm de ancho y 40 cm de longitud. En la figura 2.4 se muestra el diseño del concentrador parabólico.

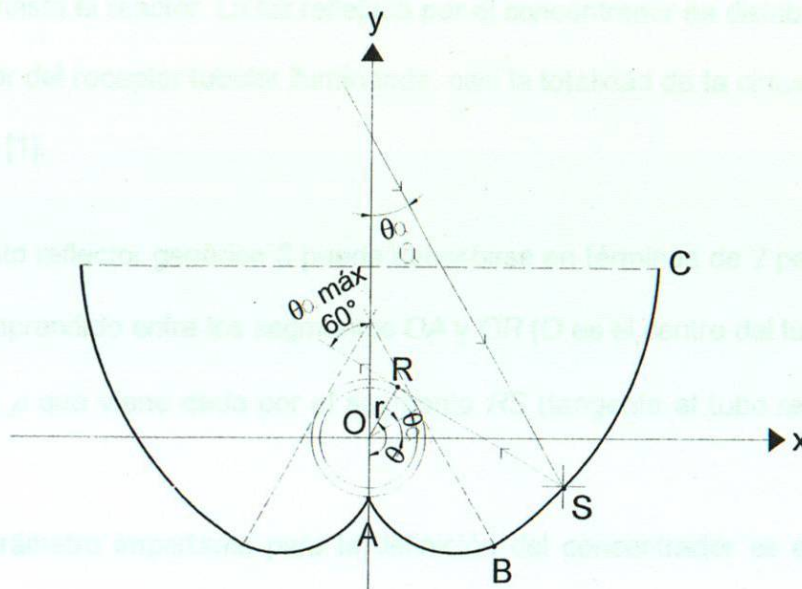


Figura 2.4. Diseño del concentrador parabólico.

El factor de concentración de un captador parabólico [1, 2, 3] se puede calcular por la ecuación 1:

$$FC = \frac{1}{\sin \theta_a} \quad (1)$$

FC = Factor de concentración.

θ_a = Semiángulo de aceptación.

En la literatura científica se reporta que los valores recomendados para el semiángulo de aceptación se encuentran en el dominio de 60 a 90°, lo que permite captar en el receptor tanto la luz directa y una parte de la difusa, con la ventaja

adicional de absorber errores tanto de la superficie reflejante como del alineamiento del tubo receptor. [2, 3].

Para $\theta_a = 60^\circ$

$$FC = \frac{1}{\sin 60}; FC = 1.15 \quad (1)$$

En la ecuación 1 cuando el semiángulo de aceptación (θ_a) es igual a 90° los puntos B y C son coincidentes, es decir, toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del concentrador parabólico (directa y difusa) puede ser captada y reconducida hasta el reactor. La luz reflejada por el concentrador es distribuida hacia la parte posterior del receptor tubular iluminando casi la totalidad de la circunferencia del tubo receptor [1].

El punto reflector genérico S puede describirse en términos de 2 parámetros, el ángulo θ , comprendido entre los segmentos OA y OR (O es el centro del tubo receptor) y la distancia ρ que viene dada por el segmento RS (tangente al tubo receptor en el punto R).

Un parámetro importante para la definición del concentrador es el ángulo de aceptación ($2\theta_a$), que es el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes son o interceptados directamente por el tubo reflector o reflejados sobre el mismo.

En la tabla 2.1 se muestra los valores establecidos en el concentrador parabólico diseñado y construido en este proyecto de tesis.

Tabla 2.1 Valores de los parámetros de diseño del concentrador parabólico.

Parámetros de diseño	Valores
Semiángulo de aceptación (θ_a)	60°
Apertura del concentrador (a)	14.98 cm
Altura del concentrador	7.22 cm
Radio interno del tubo	1.27 cm (1/2")
Radio externo del tubo (r)	1.49 cm
Espesor de la pared del tubo	0.22 cm
Longitud del tubo	40 cm

2.2.4 Sistema de inclinación del concentrador parabólico.

Para que el colector solar (concentrador + reactor) tuviera la posición correcta de acuerdo a la rotación del sol, se diseñó y construyó un sistema de inclinación que consiste de un soporte metálico y un tornillo acoplado con una tuerca la cual se fija al colector parabólico a un grado de inclinación determinado. Por lo tanto los ángulos de inclinación se marcaron sobre el soporte a cada 5° con un transportador a partir de la horizontal (0°) hasta llegar a los 39°. El sistema de inclinación se observa en la figura 2.5.

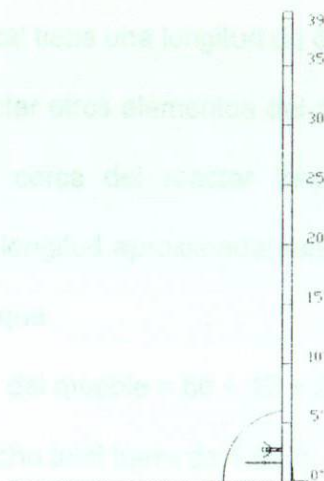


Figura 2.5 Sistema de inclinación.

2.2.5 Mueble de soporte.

Debido a que el sistema fue diseñado para trabajar con ambos reactores en conjunto se diseñó y construyó un mueble de tal forma que soportara al reactor solar el cual debía estar expuesto a la luz solar, es decir al exterior, y a la vez que soportara al reactor de tubos concéntricos, pero que éste quedara aislado de la luz externa para evitar que al irradiarse con una lámpara UV-visible no afectara a la reacción de oxidación del contaminante a tratar. Por lo tanto la solución más viable o práctica resultó ser un diseño de un mueble tipo cajón, donde en su parte exterior se colocó el

reactor solar y en la parte interna del cajón se colocó el reactor de tubos concéntricos ubicando todos sus elementos correspondientes.

Por tanto las dimensiones del mueble del sistema dual fueron contempladas de la siguiente manera:

a) Ancho del mueble:

Para la longitud del mueble se contempló el colector solar y sus elementos por ser de mayor dimensión que el de tubos concéntricos.

El colector solar (concentrador + reactor) se encuentra soportado sobre una base de madera de 3/8" la cual tiene una longitud de 66 cm.

Por lo que al contemplar otros elementos del sistema como la bomba para flujo de aire, que debe quedar cerca del reactor tanto del solar como el de tubos concéntricos que tiene una longitud aproximadamente de 12 cm, y contemplando 20 cm más de margen, se tiene que

$$\text{Ancho del mueble} = 66 + 12 + 20 = 98 \text{ cm}$$

Lo cual se propuso que el ancho total fuera de 1.00m.

b) Longitud del mueble:

En esta dimensión se consideraron varios elementos como el ancho del colector solar, parrilla de agitación magnética y el tanque de alimentación las cuales tienen longitudes similares a 45 cm.

Contemplando otros elementos como la instalación de válvulas, muestreadores, mangueras para ambos reactores, regulador de energía eléctrica, fuente de poder de la lámpara, se propuso una longitud de 20 cm.

El ancho de la bomba para flujo de aire y su válvula de control se consideró de 10 cm.

$$\text{Longitud del mueble} = 45 + 20 + 10 = 75 \text{ cm}$$

c) *Altura del mueble de soporte*

Para definir la altura del mueble de soporte se consideró el interior del cajón de la siguiente manera:

Altura de la parrilla de agitación = 10 cm

Altura del reactor de tubos concéntricos = 22 cm

Altura de la varilla que sujeta al reactor = 60 cm

Dado que la varilla de soporte partía de la base del cajón, resultando ser la máxima altura, fue la contemplada para definir la altura, dejando además un margen de 15 cm, por lo que la altura total del mueble de soporte fue calculado de la siguiente manera:

$$\text{Altura del mueble} = 60 + 15 = 75 \text{ cm}$$

Por lo tanto las dimensiones del mueble de soporten son:

ancho-longitud-altura

$$1.00 \times 0.75 \times 0.75 \text{ m}$$

Las dimensiones finales del mueble de soporte se presentan en la figura 2.6.

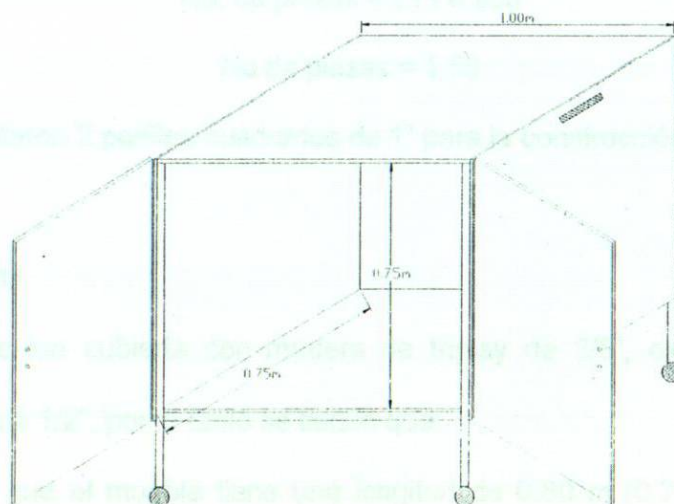


Figura 2.6 Mueble de soporte.

d) Cuantificación del material del mueble de soporte.

Por lo tanto, teniendo las dimensiones del mueble definidas, se cuantificó el material empleado para su construcción de la siguiente manera:

Para la construcción de este mueble se propuso un material metálico (perfil de acero cuadrado de 1") para la estructura principal, la cual fue la responsable de soportar las cargas ejercidas por el sistema dual, además para cubrir la estructura metálica y dar la forma de un cajón se empleó madera de triplay.

d.1) Estructura metálica.

Parte superior de la estructura (base del reactor solar) = $1.00 \times 2 + 0.75 \times 2 = 3.5 \text{ m}$

Parte inferior de la estructura (base del reactor artificial) = $1.00 \times 2 + 0.75 \times 2 = 3.5 \text{ m}$

Altura de la estructura = altura interior + espesor del perfil + soporte del mueble

Altura de la estructura = $(0.75\text{m} + 0.0254\text{m} + 0.20) \times 4 \text{ lados} = 3.9016 \text{ m}$

Material metálico = $3.5 + 3.5 + 3.9016 = 10.9016\text{m} \sim 11 \text{ metros lineales}$

Un perfil de acero tiene una longitud de 20 pies que equivale a 6.906 m por lo que

No. de piezas = Material metálico cuantificado / perfil de acero

No. de piezas = $11 / 6.906$

No de piezas = 1.59

Por lo tanto resultaron 2 perfiles cuadrados de 1" para la construcción del mueble.

d.2) Madera triplay.

El mueble fue cubierta con madera de triplay de 3/8", excepto en la base superior que fue de 1/2", por lo tanto se tienen que:

Debido a que el mueble tiene una longitud de 0.80 m ($0.75\text{m} + \text{espesor del perfil}$), se propuso un ancho de 4 pies (1.22m).

Considerando las laterales y la parte posterior del mueble se obtuvo un área de:

$$0.80 \times 0.80 \times 3 \text{ paredes} = 1.92\text{m}^2$$

Para la base inferior se obtuvo un área de

$$0.80 \times 1.05 = 0.84\text{m}^2$$

Para las puertas del mueble se obtuvo un área de

$$1.05 \times 0.80 \times 2 \text{ puertas} = 1.68\text{m}^2$$

Para la base de soporte del colector solar se obtuvo un área de

$$0.465 \times 0.6 = 0.3069\text{m}^2$$

Por tanto el área total de la cantidad de madera resultó de

$$1.2+0.84+1.68 + 0.3069 = 4.02\text{m}^2$$

Lo cual dividido entre el ancho de 1.22m se obtuvo el largo requerido

$$\text{Largo} = 4.02\text{m}^2 / 1.22\text{m} = 3.30\text{m}$$

Proponiendo el largo de la madera de 8 pies (2.44m) se tuvo la cantidad requerida de madera.

$$\text{No piezas} = 3.30\text{m} / 2.44\text{m}$$

$$\text{No piezas} = 1.35$$

Por lo tanto se requirieron de 2 piezas de triplay de 3/8".

Para calcular la madera de 1/2" de la base superior del mueble que soporta al reactor solar se obtuvo que

$$0.80 \times 1.05 = 0.84\text{m}^2$$

Proponiendo un ancho de 4 pies (1.22m) se obtuvo un largo de

$$0.84\text{m}^2 / 1.22\text{m} = 0.68\text{m}$$

Para calcular la cantidad de madera se propuso un largo de 4 pies

$$\text{No de piezas} = 0.68\text{m} / 1.22\text{m} = 0.55$$

Lo cual se requirió de una pieza de triplay de 1/2"

En resumen para la construcción del mueble de soporte se requirió de:

2 perfiles de acero cuadrado de 1"

2 piezas de triplay de 3/8"

1 pieza de triplay de 1/2"

Por lo tanto, el diseño final del sistema dual se presenta en la figura 2.7. Un arreglo general de la ubicación de todos los elementos que conforman el sistema dual con dimensiones en escala real se presenta en el anexo de este trabajo de tesis.

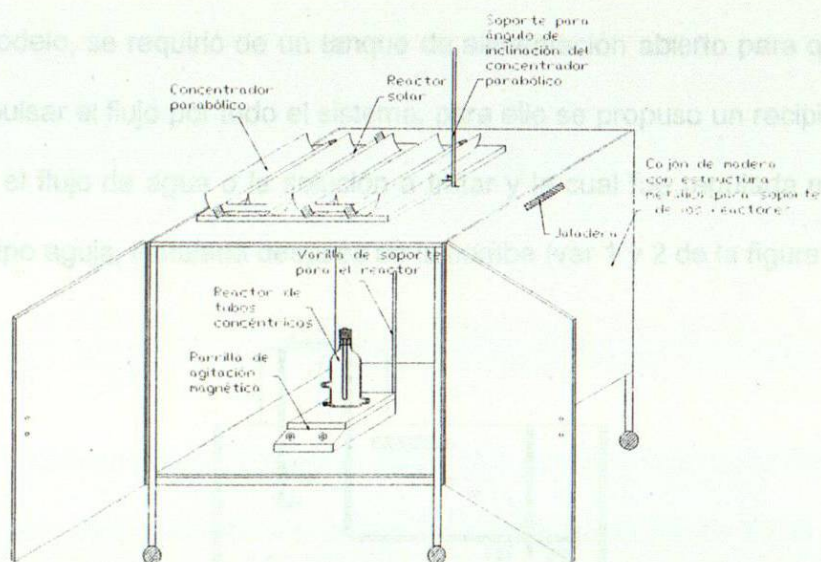


Figura 2.7 Diseño del sistema dual.

2.3 Descripción del funcionamiento del sistema dual.

Para que el sistema dual fuera operado en flujo continuo, se utilizó una bomba de agua de voluta semisumergible con impulsor, marca Little Giant Pump Co. No. CK-5 King (115V, 60Hz) con una capacidad máxima de 175 GPH, del cual era requerido 55GPH (3.468 L/min) para que el sistema dual pudiera vencer una altura de 1.5m de cabeza. En el anexo del presente trabajo se encuentra las especificaciones de la bomba.

En la figura 2.8 se muestra la ubicación de los elementos del sistema de operación de la bomba cuya función fue la de conducir el flujo por el sistema dual. Debido a que la bomba debía estar semisumergida en la solución del contaminante orgánico modelo, se requirió de un tanque de alimentación abierto para que la bomba pudiera impulsar el flujo por todo el sistema, para ello se propuso un recipiente plástico para verter el flujo de agua o la solución a tratar y la cual fue regulada mediante una válvula de tipo aguja, instalada después de la bomba (ver 1 y 2 de la figura 2.6).

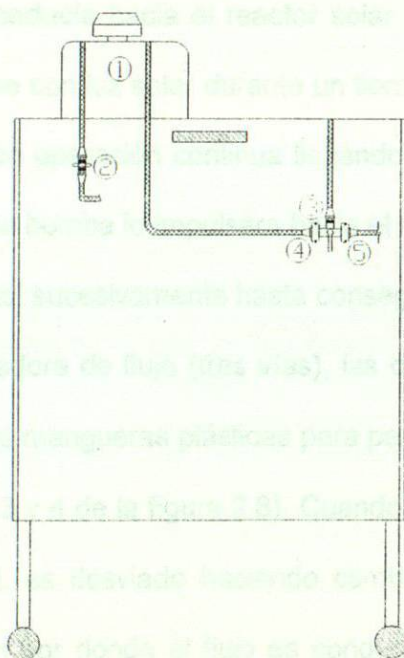


Figura 2.8 Ubicación de los elementos del sistema de operación de la bomba en el mueble de soporte (vista lateral).

Además para hacer posible la conducción del flujo por todo el sistema dual se emplearon mangueras plásticas de uso rudo para gas que fueron sujetadas con abrazaderas de acero, además de válvulas y conexiones de material de bronce tipo domiciliarias de uso comercial.

Por un óptimo funcionamiento del sistema dual, es decir trabajando con ambos reactores en conjunto, el flujo es conducido desde el tanque de alimentación impulsado por la bomba hasta el reactor de tubos concéntricos irradiado con una lámpara UV-visible manteniéndose en continua agitación durante un tiempo determinado hasta alcanzar una concentración de 1g/L de solución, lo cual para evitar el paso de la luz externa y que le afectara a la reacción en el reactor, éste debía estar en total oscuridad, por lo que se mantenía cerradas las puertas del mueble de soporte, además de que en las paredes internas del cajón fueron pintadas de color negro para un mejor aislamiento de la luz sobre el reactor de tubos concéntricos.

Una vez que alcanzara la estabilización de la solución en el reactor de tubos concéntricos, el flujo se conducía hacia el reactor solar para producir la reacción de descomposición al irradiarse con luz solar durante un tiempo de recirculación, es decir, el flujo debía permanecer en operación continua llegando nuevamente hacia el tanque de alimentación, para que la bomba lo impulsara hacia el reactor de tubos concéntricos y de ahí al reactor solar y así sucesivamente hasta conseguir la mineralización total. Se propuso una válvula desviadora de flujo (tres vías), las cuales dos de las conexiones fueron conectadas con unas mangueras plásticas para permitir que el flujo estuviera en continua recirculación (ver 3 y 4 de la figura 2.8). Cuando el flujo o solución a tratar es degradado en su totalidad, es desviado haciendo cambiar la posición de la válvula hacia una tercera conexión por donde el flujo es conducido mediante otra manguera plástica hacia un tanque de salida (ver 5 de la figura 2.8).

2.4.1 Para efectuar el funcionamiento por separado de cada reactor se diseñó un sistema de válvulas con el fin de bloqueo o libre flujo, los cuales son instalados en la parte interna del mueble de soporte. En la figura 2.9 se puede observar el sistema propuesto de cada reactor. Para en el caso de requerir operar únicamente el reactor solar, se instaló un bypass, es decir, una manguera conectada con dos válvulas tipo esfera que permitiera conducir el flujo directamente al reactor hasta la parte superior del mueble de soporte donde se instaló el reactor solar (ver 1 de la figura 2.9). Este bypass se encuentra situado en paralelo al sistema del reactor de tubos concéntricos y para que éste pueda impedir el paso del flujo, o quede aislado, se requirieron dos válvulas tipo esfera, instaladas en la entrada y salida del reactor y fueron definiendo el sistema de aislamiento del reactor de tubos concéntricos (ver 2 de la figura 2.9).

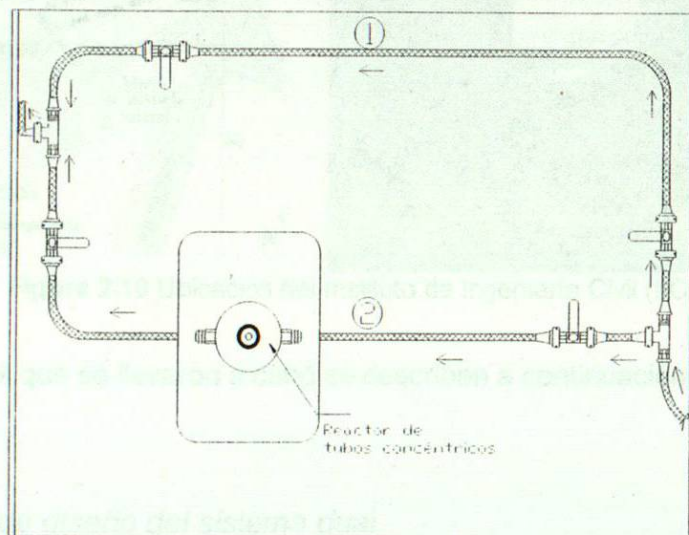


Figura 2.9 Vista interna del mueble de soporte con el sistema de válvulas propuestas para cada reactor.

2.4 Metodología experimental.

Paralelamente a la etapa de diseño y previo a la construcción del sistema se realizaron una serie de experimentos para poder definir parámetros como temperatura, efecto de catalizador en suspensión, además para conocer el posible comportamiento del sistema dual bajo las condiciones meteorológicas del área metropolitana de Monterrey (AMM).

Los experimentos preliminares así como las evaluaciones en el sistema fueron realizados en la azotea (ala sur) del Instituto de Ingeniería Civil, UANL. En la figura 2.10 se puede observar la ubicación del lugar.

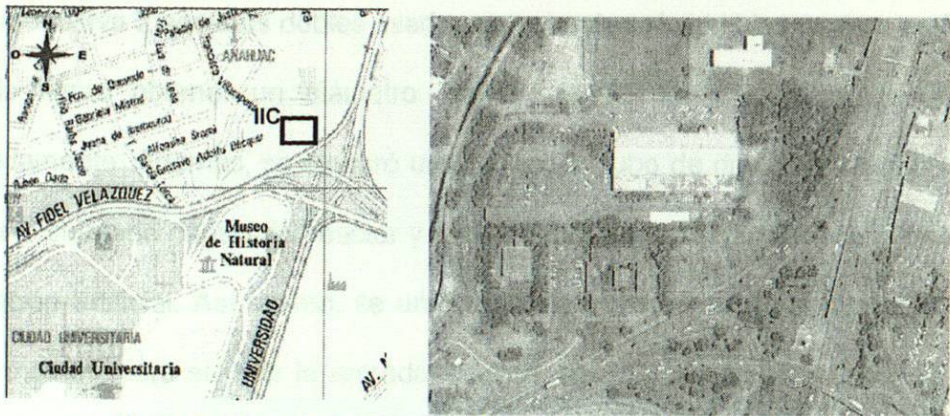


Figura 2.10 Ubicación del Instituto de Ingeniería Civil (IIC), UANL.

Los experimentos que se llevaron a cabo se describen a continuación:

2.4.1 Prototipo de diseño del sistema dual.

Para definir la propuesta del diseño del sistema dual, se realizó en primera instancia, un esquema que se fue plasmando sobre una maqueta o prototipo, de dimensiones reales y que fue construido con materiales de reciclaje. El propósito de la construcción de este prototipo fue visualizar en forma real y comprender con más detalle las posibles variables de operación que pudieran afectar el funcionamiento del sistema, como son la capacidad volumétrica, geometría, flujo, recirculación, vórtice, cantidad de masa, tipo de fuente de irradiación, tiempo de residencia y sellado

hermético del reactor. Lo anterior se tomó como base para ir adecuando el diseño hasta conseguir el modelo más óptimo de acuerdo a las condiciones del proyecto.

Para la elaboración de este prototipo, se reutilizaron materiales que se encontraban almacenados o deteriorados en el área del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL.

A continuación se describe la metodología que se siguió para construir el prototipo:

a) Reactor de tubos concéntricos:

Para la elaboración de las paredes del reactor de tubos concéntricos se unieron con cinta adhesiva 2 acetatos dobles usados que simulan el vidrio los cuales se fueron enrollando hasta obtener un diámetro interior de 10 cm y longitud de 22 cm, aproximadamente. Además, se elaboró una tapa y un tubo de diámetro interior de 1.2 cm para ser sujetado dentro del reactor y para colocar en el interior de éste una fuente de irradiación artificial. Así mismo, se unió en cada extremo, un tubo de 1.27 cm de diámetro interior, para simular la entrada y salida del reactor. Además se utilizó una caja de cartón forrada con papel lustrina deteriorado, para representar la parrilla de agitación y un gis para pizarrón, simulando el agitador magnético. En la figura 2.11 se muestra el prototipo del reactor de tubos concéntricos.

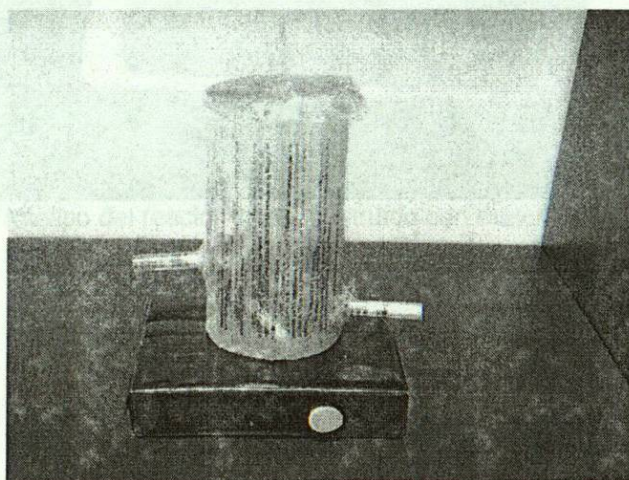


Figura 2.11 Prototipo del reactor de tubos concéntricos construido con materiales de reciclo.

b) Reactor solar

Para la elaboración de cada tubo del reactor solar se fue enrollando la hoja de acetato para obtener un diámetro interior de 2.54 cm, lo cual para alcanzar una longitud de 40 cm, se utilizaron dos tubos y los cuales fueron sellados con cinta adhesiva. Para unir el tren de tubos, se fabricaron 3 tubos de acetatos de dimensiones de 12.5 cm de longitud y 1.91 cm de diámetro interior. Posteriormente se construyó el concentrador parabólico con tubos de cartón de papel absorbente, se partieron en su longitud por la mitad cubriendo su superficie de color aluminio y se fueron uniendo cada dos mitades con grapas para simular la forma de una parábola. La unión de las parábolas de cartón fueron sellados con pegamento para colocar sobre éste el tren de tubos. Como soporte para el prototipo del reactor solar se utilizó una base de plafón de desecho (cielo falso). Por último para representar el tapón rosca cuyo fin es evitar fugas del flujo de agua en los extremos del reactor, se utilizaron tapones de botellas usadas. En la Figura 2.12 se puede observar el prototipo final del reactor solar.

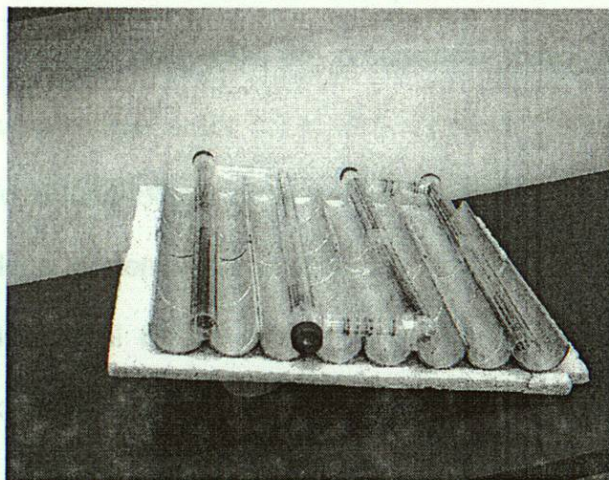


Figura 2.12 Prototipo del reactor solar construido con materiales de reciclo.

2.4.2 Pruebas experimentales preliminares.

2.4.2.1 Pruebas en el laboratorio (vórtice).

Una de las variables que se tomó en cuenta para definir las dimensiones del reactor de tubos concéntricos fue el tamaño del vórtice. Este parámetro se genera cuando la solución a degradar se tiene en agitación constante para obtener una mezcla homogénea entre el semiconductor y la solución del contaminante, provocando que se produzca un flujo turbulento lo cual éste ayuda a mantener al material semiconductor en suspensión. Este efecto en el flujo incide en que al haber mayor turbulencia resulta un aumento de volumen, que permitiera ajustar la geometría del reactor. Para observar el fenómeno del vórtice se realizó una prueba en un vaso de precipitado de capacidad de 1L, el cual fue llenado con agua destilada. La razón que se consideró de que el líquido fuera agua se debe a que es la condición más crítica ya que el agua es menos densa que una solución que contiene el material semiconductor.

Esta prueba consistió en colocar un tubo (donde se va a colocar la lámpara de irradiación) en el interior del vaso de precipitado, cuyo fin era observar el desplazamiento de volumen generado por el vórtice y poder conocer la distancia la cual debe estar separado el tubo interior de la parte inferior del vaso, además de la altura máxima a la que debe contemplarse el tubo con la lámpara tomando en cuenta el volumen desplazado con el fin de obtener la máxima irradiación a un tiempo de contacto. La distancia del tubo interior separado de la base o parte inferior del vaso resultó de 2 cm y la distancia o altura máxima fue de 15 cm.

2.4.2.2 Pruebas de temperatura máxima y evaporación del agua.

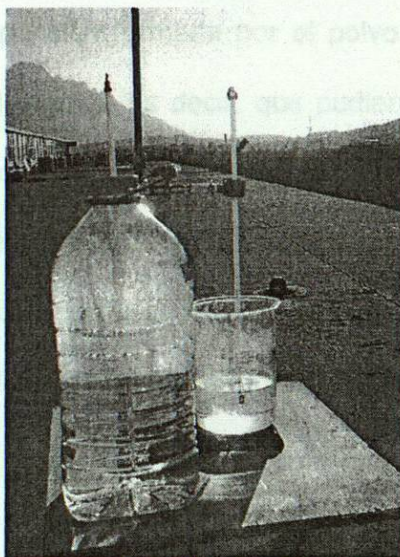
La finalidad de realizar las pruebas preliminares fue la de conocer la temperatura ambiente máxima presentada durante el día y el comportamiento de la evaporación del agua en función de la temperatura (evaporación), de acuerdo a las

condiciones meteorológicas del área Metropolitana de Monterrey. Para esto, se utilizó un vaso de precipitado de volumen de 1L (geometría abierta) y un botellón de plástico transparente comercial de capacidad de 5 L de agua (geometría cerrada).

Las pruebas fueron realizadas por triplicado en cada geometría, aplicando la siguiente metodología:

Ambos recipientes fueron llenados con agua de grifo a su capacidad media, es decir, 500 mL en el vaso de precipitado y 2.5 L en el botellón de plástico, monitoreando temperatura cada hora con la ayuda de un termómetro de mercurio y verificando visualmente si se presentaba la evaporación del agua (figura 2.13).

Es importante mencionar que las pruebas en el vaso de precipitado fueron a cielo abierto y para el caso del botellón fue colocado un tapón roscado con una abertura en el centro para fijar el termómetro de mercurio y evitar pérdida de volumen del agua. Además se cuantificó el volumen al inicio y al final del tiempo de monitoreo.



Lugar: Ala sur de la azotea del Instituto de ingeniería Civil, UANL.

Figura 2.13 Prueba preliminar para monitoreo de temperatura en vaso de precipitado y botellón de plástico.

2.4.3 Pruebas de sedimentación de hidróxido de calcio y TiO_2 en vaso de precipitado.

2.4.3.1 Prueba experimental con hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

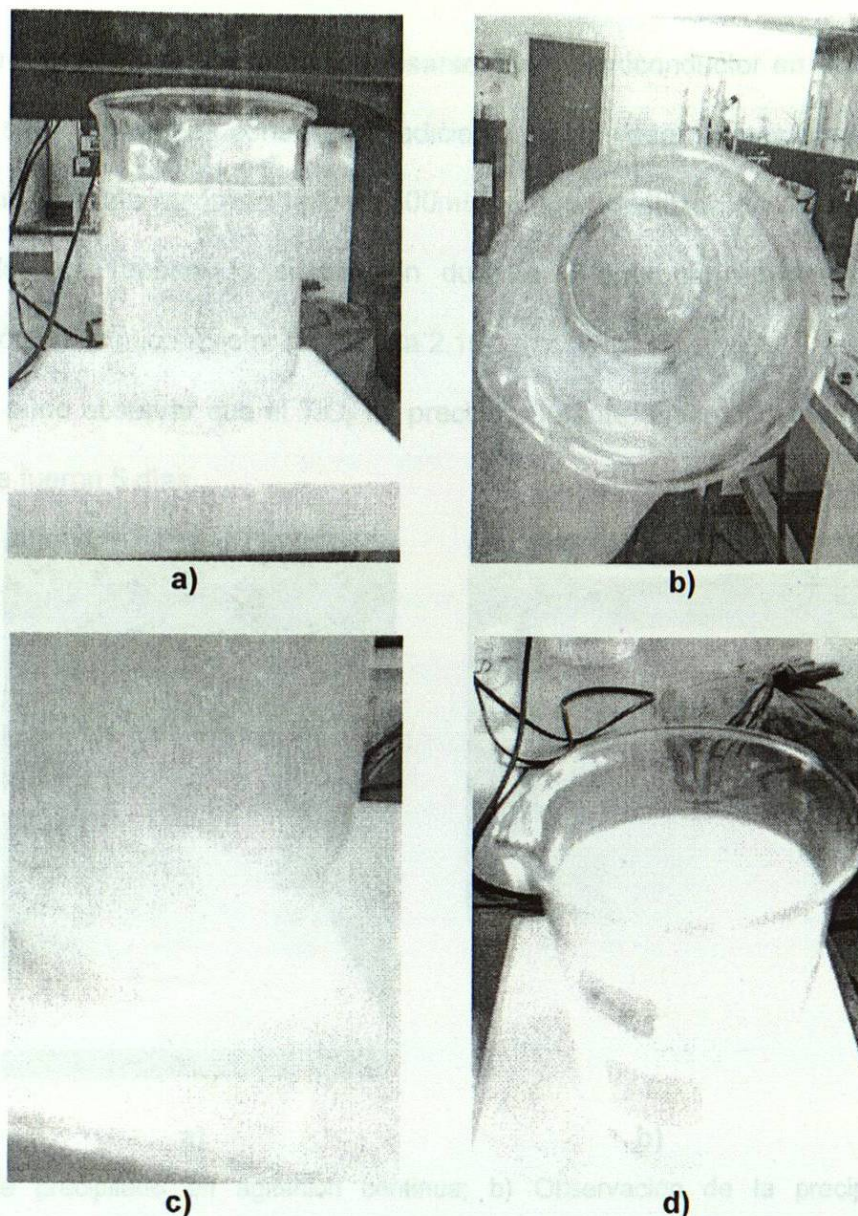
Esta prueba consistió en disolver 0.3 g de hidróxido de calcio en una proporción de 1g/L, en un vaso de precipitado de 300 mL de agua destilada, con agitación por un periodo de 15 min. Lo anterior permitió observar el comportamiento del hidróxido de calcio con respecto a su adherencia a las paredes del vaso, así como también la precipitación presentada durante el reposo que fue de alrededor de 30 min (Ver figura 2.14).

El motivo de hacer la prueba experimental con hidróxido de calcio en un vaso, fue para conocer la factibilidad de realizar una prueba preliminar en el reactor solar, considerando que el hidróxido de calcio actuara como semiconductor TiO_2 y de esta forma evaluar su comportamiento a través del sistema, con el fin de conocer variables como la estabilidad de la suspensión formada por el polvo dentro del sistema y la adherencia en las paredes del reactor, es decir, que pudiera impedir el paso de luz afectando la reacción de la solución fotocatalítica. Una de las razones de emplear hidróxido de calcio en esta prueba en lugar de TiO_2 fue por cuestión económica y evitar el desperdicio del polvo semiconductor antes de realizar la prueba fotocatalítica. También se analizó la dificultad de limpieza del reactor ya que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se adhería al vidrio Pyrex.

Figura 2.14 Observación del comportamiento del hidróxido de calcio en el vaso.

2.4.3.2 Pruebas con Dióxido de Titanio (TiO_2)

De acuerdo a los resultados obtenidos en la prueba con hidróxido de calcio, se decidió realizar una prueba con semiconductor, en este caso, el dióxido de titanio (TiO_2), para estudiar su comportamiento con respecto a la adherencia y precipitación



a) Agitación continua de la prueba con cal en el vaso de precipitado; **b)** Cal adherida en las paredes de la parte superior del vaso de precipitado; **c)** Sedimentación de la cal durante los 30 min en estado de reposo; **d)** Adherencia de la cal a las paredes y fondo del vaso de precipitado.

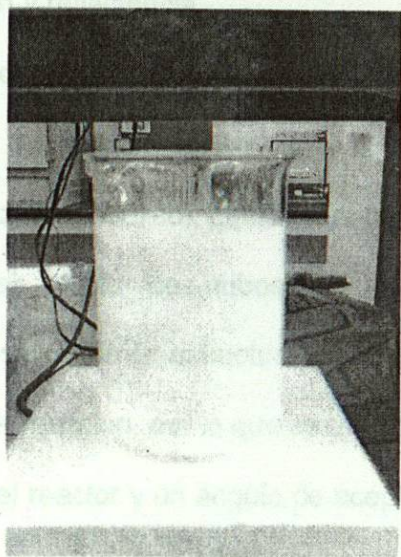
Figura 2.14 Etapas del comportamiento del hidróxido de calcio en el vaso.

2.4.3.2 Pruebas con Dióxido de Titanio (TiO_2).

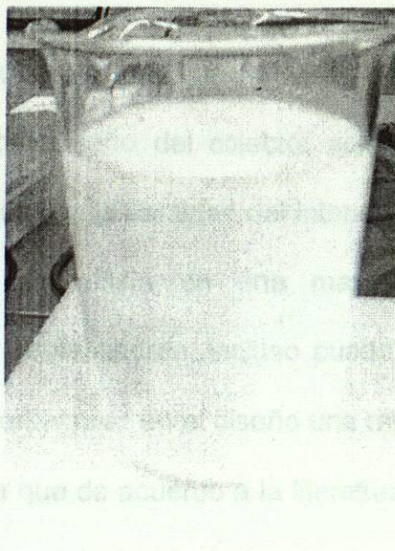
De acuerdo a los resultados obtenidos en la prueba con hidróxido de calcio, se decidió realizar una prueba con semiconductor, en este caso, el dióxido de titanio (TiO_2), para estudiar su comportamiento con respecto a la adherencia y precipitación

en el vaso y verificar su factibilidad de usarse como semiconductor en suspensión en el reactor solar. La prueba consistió en adicionar en un vaso de precipitado 0.3 g de semiconductor a una razón de 1g/L en 300mL de agua destilada en agitación durante 15 min dejando reposar la suspensión durante 5 días para poder observar la precipitación del semiconductor (Ver figura 2.15).

Se pudo observar que el TiO_2 no precipitó durante el tiempo en que estuvo en reposo que fueron 5 días.



a)



b)

a) Vaso de precipitado en agitación continua; b) Observación de la precipitación del semiconductor durante los 5 días de reposo.

Figura 2.15 Observación del comportamiento del Dióxido de titanio (TiO_2).

2.4.4 Conclusión.

Se establecieron las condiciones adecuadas para el diseño óptimo del sistema dual y se corrigieron las variables que pudieran afectar el funcionamiento óptimo del sistema de acuerdo a la experiencia y a lo reportado en la literatura.

Una de las condiciones que se debe tomar en cuenta para evitar errores de diseño de los reactores y del concentrador parabólico es que se deben de conocer los tipos de materiales a utilizarse en la construcción de éstos para obtener una mejor iluminación y reflectancia.

Uno de los factores de gran relevancia que hay que tener en cuenta en el diseño es la radiación solar para el caso del diseño del colector solar (reactor + concentrador parabólico), debido que no sólo influye la cantidad de intensidad UV sino también el efecto de nubosidad lo que se refleja en una mayor o menor descomposición de la estructura química del contaminante, incluso puede detener el proceso de reacción, por lo que se tuvo que contemplar en el diseño una razón largo – ancho en el reactor y un ángulo de aceptación que de acuerdo a la literatura es de 60-90° [1, 2], para aprovechar lo más posible de los rayos incidentes en el concentrador.

2.5 Conceptualización de la construcción del sistema dual.

El trabajo de la construcción del sistema dual fue realizado en el área de mantenimiento del Instituto de Ingeniería Civil, UANL. A continuación se describe las diferentes etapas de fabricación del sistema dual.

2.5.3 Concentrador parabólico.

Para la construcción del concentrador parabólico fue empleado aluminio asociado en laminas coloreadas de dimensiones de 0.60 m de ancho y 1.20 m de

2.5.1 Fabricación de los reactores de vidrio.

El diseño de los reactores fue realizado con la ayuda del programa Autocad versión 2007 y su fabricación fue llevada a cabo en un taller de vidrio artesanal de acuerdo a las dimensiones propuestas.

2.5.2 Mueble de soporte.

El sistema dual se encuentra soportado sobre un mueble de madera de dimensiones de 1.00 m de ancho, 0.75 m de longitud y 0.75 m de altura con puertas en su parte frontal.

En general, el mueble de madera se encuentra soportado sobre una estructura metálica, perfil cuadrado de 1" calibre 14, el cual fue unido en sus partes mediante soldadura 1/8" del tipo 6013. Una vez fabricada la estructura, ésta fue recubierta con madera de triplay de 3/8", en su base superior se utilizó un espesor de 1/2". Se aplicó un sellador a la madera para evitar deterioro por humedad, se pintó de color negro mate en la parte interior donde es colocado el reactor de tubos concéntricos que trabaja con luz artificial (UV-visible), esto es, para aislar al reactor de la luz externa y de un color claro en la parte exterior del mueble para protegerlo de las condiciones meteorológicas debido a su exposición a la intemperie y para evitar que absorbiera parte de la radiación solar, afectando los resultados del reactor solar, por último le fueron soldadas 4 ruedas giratorias y dos jaladeras a los costados para facilitar su manejo.

2.5.3 Concentrador parabólico.

Para la construcción del concentrador parabólico fue empleado aluminio anodizado en lámina calibre 23, de dimensiones de 0.60 m de ancho y 1.20 m de

longitud. Se realizó un esquema a escala real de las parábolas del concentrador con el programa Autocad y siguiendo su contorno fue posible dar la curvatura moldeando manualmente la lámina hasta obtener la forma parabólica. En la figura 2.16 se puede observar el esquema de las parábolas del concentrador. En una base de madera la cual fue pintada de negro con el propósito de absorber la parte infrarroja que proporciona calor con el fin de evitar el calentamiento del concentrador, se fueron colocando las cuatro parábolas fijadas con clavos a través de su longitud. Por último se realizó el montaje del reactor solar fijándolo sobre el concentrador parabólico y con ayuda de soportes de madera quedaron apoyados los extremos del reactor.

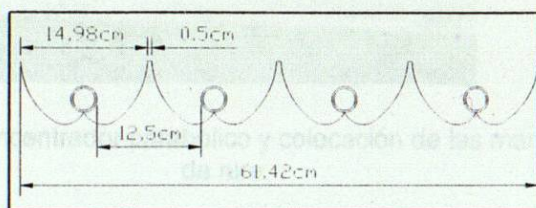


Figura 2.16 Esquema representativo de las parábolas del concentrador.

2.5.4. Instalación de los componentes del sistema dual.

En la parte superior del mueble, fue instalado el sistema parabólico así como un soporte movable para dar la inclinación al concentrador según la dirección del sol durante el día. La bomba para flujo de aire fue ubicada estratégicamente de tal manera que las mangueras para la inyección de aire, pudieran introducirse dentro de todas las entradas del reactor solar y artificial (figura 2.17). Además, se dejó un espacio para posicionar el tanque de alimentación con la bomba de flujo de agua.

En la parte interior del mueble se colocó el reactor de tubos concéntricos sobre la parrilla de agitación magnética. Para hacer posible la conexión entre el reactor solar y de tubos concéntricos se utilizaron mangueras y válvulas con el fin de que pudiera

circular el flujo por el sistema, con la opción de trabajar un reactor de forma separada adicionado un bypass (manguera paralela).

En la figura 2.18 se muestra el arreglo general en donde se puede observar la ubicación estratégica de cada uno de los componentes que forman el reactor dual.

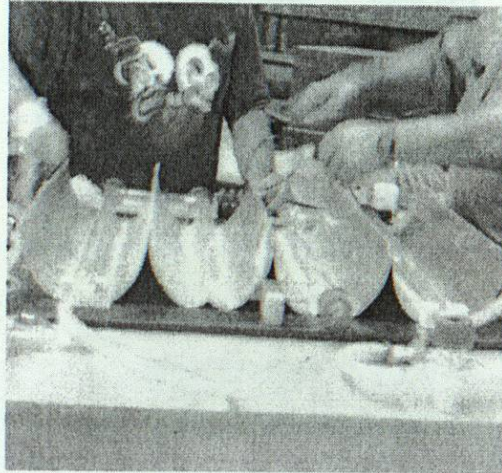


Figura 2.17 Montaje del concentrador parabólico y colocación de las mangueras de inyección de aire.

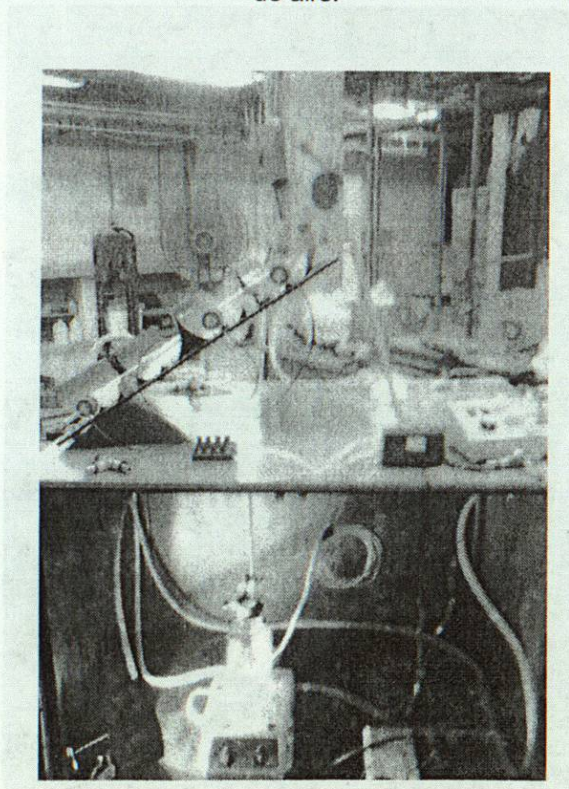


Figura 2.18 Arreglo general del sistema dual

El sistema dual construido finalmente se puede observar en las figuras 2.19, 2.20 y 2.21.



Figura 2.19 Sistema dual final.

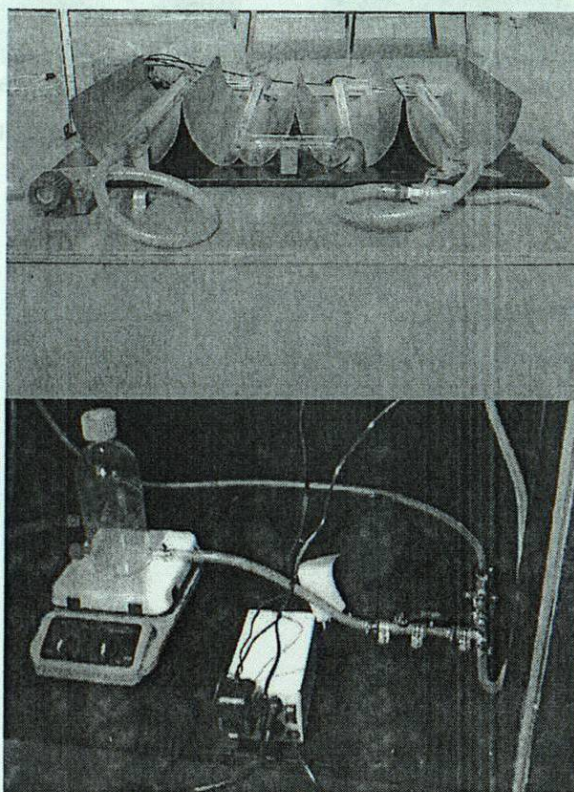
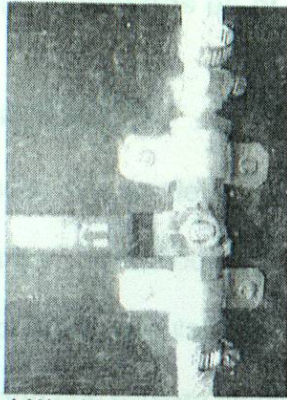
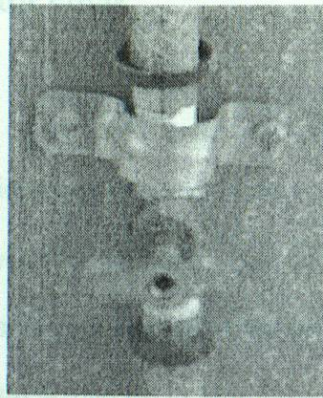


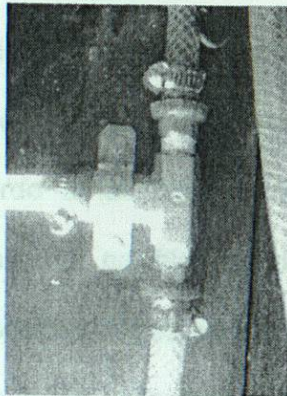
Figura 2.20 Reactor solar (parte superior) y reactor de tubos concéntricos (interior del mueble).



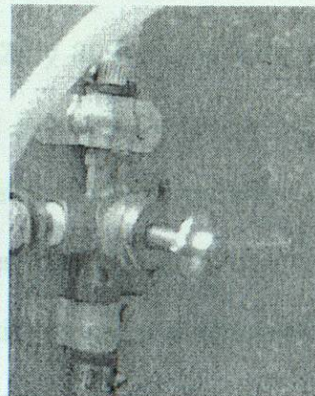
Válvula tipo esfera de $\frac{1}{4}$ ".



Válvula tipo aguja de $\frac{1}{4}$ ".



Conexión T hembra de $\frac{1}{4}$ ".



Válvula de 3 vías.

Figura 2.21 Válvulas empleadas en el sistema dual con sus respectivas conexiones y abrazaderas.

2.6 Pruebas experimentales en el reactor solar.

2.6.1 Pruebas preliminares.

Para conocer más en detalle el funcionamiento del reactor solar, se realizaron pruebas preliminares, utilizando agua desionizada con la finalidad de evitar contaminación a priori de válvulas, mangueras y paredes internas del reactor solar o de algún tipo de residuo que pudiera afectar el desarrollo de la etapa experimental.

El objetivo de estas pruebas preliminares consistió en monitorear la temperatura de entrada y salida del reactor solar cada 20 y 30 minutos, además de observar el comportamiento de variables tales como la evaporación del agua presentada en el reactor de acuerdo a las condiciones meteorológicas durante las horas prueba. Además poder simular posibles condiciones de operación con el fin de visualizar variables como posibles fugas en las conexiones entre mangueras con válvulas y el reactor solar, ángulo de inclinación correcto del concentrador parabólico de acuerdo a la dirección del sol, ubicación, tipo, tamaño y diámetros adecuados de válvulas, mangueras, tomas de muestras, capacidad de bomba de flujo de agua y aire, tanque de alimentación y de recepción, etc.

En la figura 2.2 se presenta la gráfica de temperatura ambiente y la presentada en la entrada y salida del reactor solar en función del tiempo donde se observa la diferencia de la temperatura interna en el sistema en comparación a la temperatura presentada durante el día.

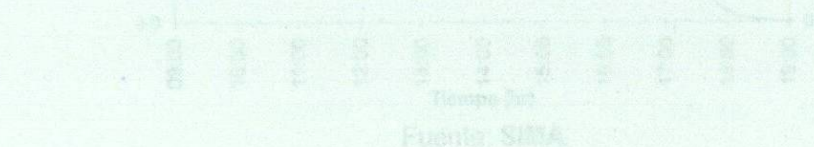


Figura 2.23 Gráfica de radiación solar y humedad relativa en función del tiempo.

Power (W)	Temperature (°C) for 'x' series	Temperature (°C) for 'o' series
0	~32	~32
500	~36	~34
1000	~38	~35
1500	~34	~32

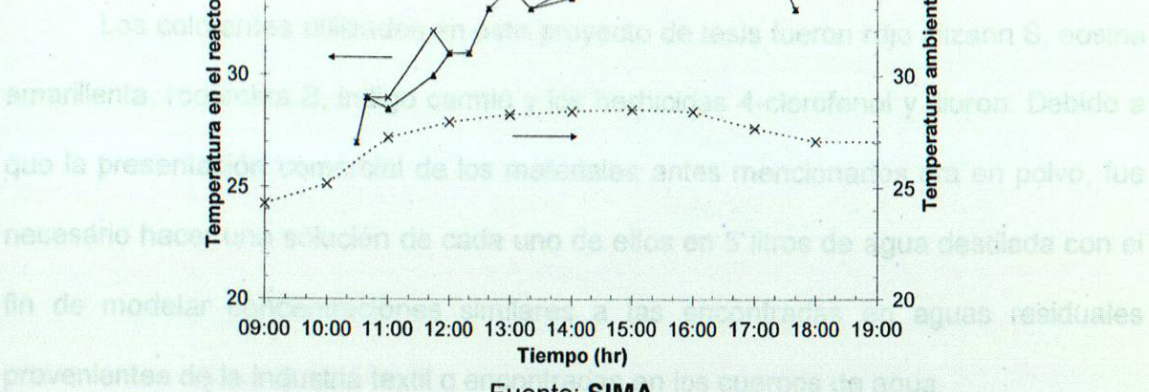


Figura 2.22 Gráfica de temperatura ambiente y temperatura que se presenta en la entrada (E) y salida (S) del reactor solar en función del tiempo.

El gráfico muestra dos series de datos a lo largo de un eje horizontal no etiquetado. La serie de la izquierda, representada por triángulos, muestra la actividad solar (Lang/min) en el eje Y izquierdo, que disminuye de 1.6 a 1.2. La serie de la derecha, representada por triángulos, muestra la actividad relativa (%) en el eje Y derecho, que aumenta de 50% a 55%. Una flecha horizontal apunta hacia la derecha, indicando la dirección de la prueba.

Punto de Muestra	Actividad Solar (Lang/min)	Actividad Relativa (%)
1	1.6	50
2	1.58	51
3	1.45	52
4	1.3	53
5	1.25	54
6	1.2	55

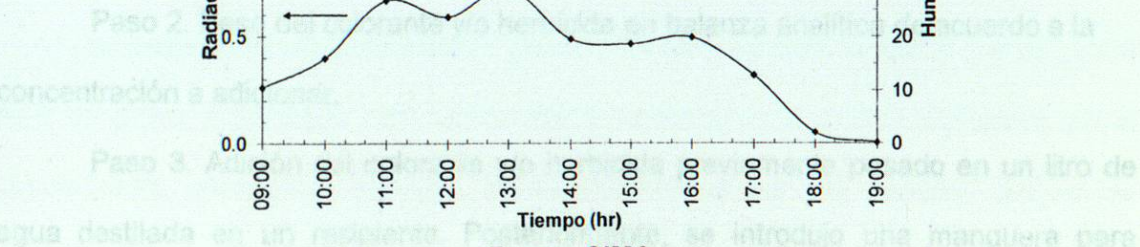


Figura 2.23 Gráfica de radiación solar y humedad relativa en función del tiempo.

2.6.2 Pruebas de fotólisis.

2.6.2.1 Preparación de soluciones modelos de contaminantes orgánicos para pruebas en el reactor solar.

Los colorantes utilizados en este proyecto de tesis fueron rojo alizarin S, eosina amarillenta, rodamina B, indigo carmin y los herbicidas 4-clorofenol y diuron. Debido a que la presentación comercial de los materiales antes mencionados era en polvo, fue necesario hacer una solución de cada uno de ellos en 5 litros de agua destilada con el fin de modelar concentraciones similares a las encontradas en aguas residuales provenientes de la industria textil o encontradas en los cuerpos de agua.

En general, la preparación de la solución a utilizar en el reactor solar consistió en adicionar 5 litros de agua destilada a cierta concentración de colorante, o herbicida en un recipiente opaco con agitación e inyección de aire dentro de un cajón cerrado con la finalidad de no dejar pasar la luz y provocar la fotólisis en la solución. El tiempo de disolución bajo las condiciones descritas anteriormente se observa en la tabla 2.1.

El procedimiento empleado en la preparación de la solución de los contaminantes orgánicos se describe en las etapas dos a cinco a excepción del diuron que requirió completar los pasos del 1 a 5.

Paso 1. Molienda en mortero de ágata del contaminante hasta lograr un tamaño de partícula fino homogéneo para facilitar su disolución dentro de la solución.

Paso 2. Peso del colorante y/o herbicida en balanza analítica de acuerdo a la concentración a adicionar.

Paso 3. Adición del colorante y/o herbicida previamente pesado en un litro de agua destilada en un recipiente. Posteriormente, se introdujo una manguera para burbujeo de la solución con aire para evitar la formación de grumos y acelerar la disolución con agitación constante en la parrilla durante un tiempo determinado.

Paso 4. Se fue adicionando lentamente al recipiente, el agua destilada restante hasta ir completando 5 L que es la capacidad máxima en volumen del reactor solar, dando agitación hasta conseguir una completa disolución y la concentración deseada.

Tabla 2.2 Características de los contaminantes orgánicos utilizados en las pruebas de fotólisis.

Contaminante orgánico	Concentración (ppm)	Tiempo de agitación (Horas)	Solubilidad (g/L)
Colorantes			
Rojo alizarin S	20	10	20
Eosina amarillenta	20	10	300
Rodamina B	5	10	34
Indigo carmin	25	10	10
Herbicidas			
4 - clorofenol	50	12	27
Diuron	20	96	0.042

2.6.2.2 Pruebas en el reactor solar.

Las pruebas de fotólisis se llevaron a cabo en un reactor solar que tiene un volumen de 1L a flujo constante y continuo. La máxima capacidad en volumen del sistema dual para un funcionamiento óptimo y continuo fue de 5 litros.

Antes de iniciar cada una de las pruebas de descomposición en el reactor solar, se efectuaba una rutina preventiva y de inspección para evitar contratiempos durante el desarrollo de las pruebas, de la siguiente manera:

a) Inspección visual de manera general del sistema para asegurar que estuviera libre de polvo y de algún otro contaminante además de buenas condiciones en el concentrador parabólico, paredes del interior y exterior del reactor, tanque de alimentación, bomba de agua, mangueras, tubos de ensaye, filtros y jeringas.

b) Revisión del sistema de mangueras y válvulas (abiertas y cerradas) para verificar su ajuste y buen estado, así como el posicionamiento adecuado de las

entradas de mangueras de inyección de aire y de los termómetros en la entrada y salida del reactor, además del buen sellado de los tapones del reactor, todo con la finalidad de evitar fugas de la solución durante las pruebas de fotólisis.

c) Por último verificar que el concentrador parabólico se encontrara orientado hacia la dirección del sol de lado oriente y su inclinación inicial fuera de 39° [4].

La metodología empleada durante las pruebas de fotólisis se resume a continuación:

a) Muestreo:

Una vez preparada la solución (agua + colorante o herbicida) se tomaba una muestra inicial (concentración inicial) como referencia para hacer la comparación con las muestras siguientes, al momento de hacer el análisis y poder determinar si hubo alguna decoloración o depuración del colorante o contaminante tratado.

Posteriormente y una vez vaciada la solución del recipiente al tanque de alimentación se realizaba la toma de la segunda muestra y se encendía la bomba para circular la solución y la bomba para inyección del aire a una determinada velocidad (figura 2.24), una vez llenado en su totalidad el reactor solar. Después de dos minutos de recirculación se tomaba la primera muestra, a la salida del reactor solar.

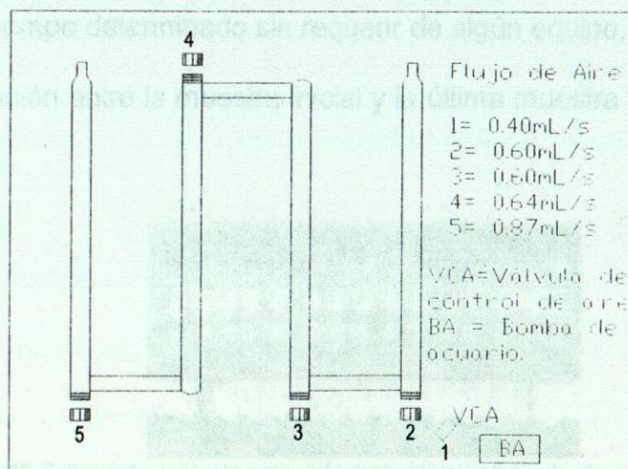


Figura 2.24 Velocidad de flujo de aire aplicado en el reactor solar.

Se tomaban muestras cada 20 minutos durante la primera hora, cada 30 minutos durante las dos horas siguientes y posteriormente se realizaba cada hora. El tiempo total de recirculación se fijaba en función de la decoloración que se pudiera observar a contra luz. En base a esta experiencia se pudo determinar que el periodo del funcionamiento del reactor fue en general de 6 a 9 horas de irradiación efectiva.

Es importante mencionar que el muestreo de la entrada del reactor solar se realizaba en el tanque de alimentación y el muestreo de salida en la manguera de recirculación por medio de dos jeringas Plastipak de 5mL, adaptados con un filtro de membrana interior de Nylon de $0.45\ \mu\text{m}$ para evitar el paso del polvo causado por las industrias aledañas y de insectos que emergieron alrededor del reactor. Los muestreos descritos anteriormente permitieron un mejor control en las concentraciones de la entrada y de salida del reactor. Cabe señalar que al término de cada muestreo, ambas jeringas y filtros eran lavados para eliminar los residuos generados por concentraciones de la muestra anterior.

La información generada fue recabada mediante una hoja de registro con los siguientes datos: tiempo entre muestreo, temperatura de entrada y salida del reactor, condiciones del clima y de cambio de coloración en dado caso que fuera visible. Una de las formas empleadas para estimar instantáneamente si el colorante presentaba decoloración a un tiempo determinado sin requerir de algún equipo, era por medio de la diferencia de coloración entre la muestra inicial y la última muestra tomada a contra luz (figura 2.25).

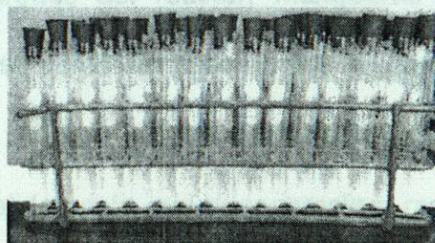


Figura 2.25 Tubos de ensaye con diferentes muestras de decoloración.

b) Seguimiento solar:

Al inicio de cada prueba se orientaba el concentrador parabólico hacia el oriente a un ángulo de inclinación inicial de 39° , dependiendo de la hora de inicio de la prueba, rotándolo de manera manual cada media hora, de acuerdo a la rotación del sol variaba (Ver figura 2.26).

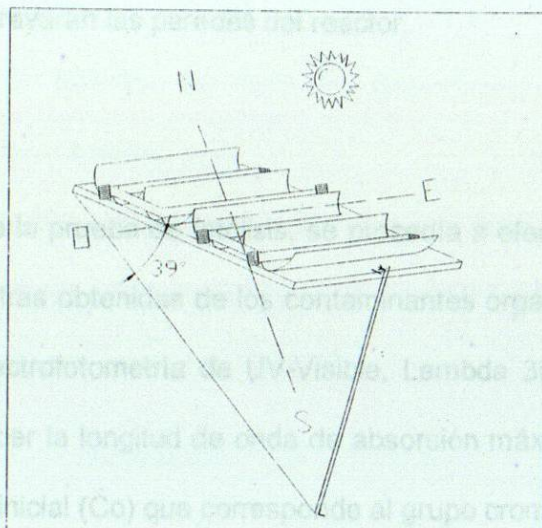


Figura 2.26 Orientación del reactor solar.

c) Limpieza del reactor:

Una vez concluida la prueba de fotólisis, se desconectaba la bomba con el fin de vaciar por gravedad los residuos al tanque de alimentación y a su vez a un recipiente apropiado para poder efectuar la limpieza general.

La limpieza en el reactor solar consistía en recircular agua desionizada por un periodo de 10 a 15 minutos con la finalidad de desprender residuos que pudieran haber quedado adherido a las paredes del reactor, mangueras y válvulas para evitar contaminación en pruebas posteriores. En caso de que se observara algún residuo del colorante o herbicida en el sistema, se cambiaba la posición de la válvula y se desviaba el flujo hacia una salida hasta que desapareciera rastros del residuo, lo que se lograba con la presión del flujo de agua y nuevamente se continuaba con la

recirculación del agua cambiando la dirección del flujo por medio del cambio de la posición de la válvula.

Previo a la limpieza con agua desionizada, se limpiaba el tanque de alimentación, para dejarlo libre de residuos, así como la bomba en su exterior. Para la limpieza interior del reactor solar se utilizaba una franela suave, para no dejar rastros de pelusa y evitar que se rayaran las paredes del reactor.

d) Análisis UV - Visible

Una vez terminada la prueba de fotólisis, se procedía a efectuar los análisis de UV – Visible de las muestras obtenidas de los contaminantes orgánicos. Para esto se utilizó un equipo de espectrofotometría de UV-Visible, Lambda 35, de Perkin-Elmer, con el cual se pudo conocer la longitud de onda de absorción máxima del espectro, a partir de la concentración inicial (C_0) que corresponde al grupo cromóforo.

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia [5].

La espectrofotometría utiliza radiaciones del campo UV principalmente de 200 a 400 nm (UV cercano) y de luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar las soluciones en la región ultravioleta-visible del espectro [2].

Las condiciones de operación establecidas para el análisis de muestras en el equipo de UV-Visible fueron las siguientes:

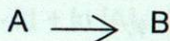
Se estableció una longitud de onda en el rango de 200-600 nm para los espectros de los colorantes rojo alizarin S, eosina amarillenta, rodamina B y del herbicida 4-clorofenol, de 200-700 nm para el índigo carmin, y de 200-450 nm para el herbicida diuron, a una velocidad de barrido de 480 nm/min. El tipo de análisis que se

obtenía bajo estas condiciones fue absorbancia con respecto a la longitud de onda (nm).

e) Cinética química

El programa Lambda 35, almacenaba la información analizada con respecto a la absorbancia y longitud de onda (nm) del espectro. Esta información fue graficada para determinar la cinética química, es decir, los parámetros de la constante de velocidad (k) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$).

La cinética química [6] es la rapidez o velocidad con que ocurre una reacción, es decir, se refiere a la velocidad de reacción, que es el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo.



$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ ó } \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \text{Ec. 1}$$

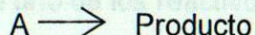
La ley de la velocidad expresa la relación de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia. Esta ley de la velocidad tiene la forma:

$$\text{Velocidad} = k [A]^x [B]^y \quad \text{Ec. 2}$$

donde x y y son números que se determinan experimentalmente.

La constante de velocidad k es una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos.

Se considera una reacción de primer orden (figura 2.27) a una reacción cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia.



$$\text{Velocidad} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (3)$$

De la ley de velocidad se tiene que

$$\text{Velocidad} = k [A] \quad (4)$$

Al combinar las ecuaciones 3 y 4, se obtiene

$$- \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \quad (5)$$

Aplicando logaritmo natural se tiene que

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (6)$$

[A] y $[A]_0$ son las concentraciones de A a los tiempos $t = 0$ y $t = t$, respectivamente.

La ecuación 6 se reordena como sigue:

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0 \quad (7)$$

Esta expresión tiene la forma de la ecuación de una recta con ordenada en el origen, $y = mx + b$, en donde m es la pendiente de la recta del gráfico de la ecuación:

$$\ln [A] = (-k) (t) + \ln [A]_0$$

$$\updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow$$

$$y = m x + b$$

Por tanto un gráfico de $\ln [A]$ contra t (o contra y o x) es una línea recta con una pendiente de $-k$. Este gráfico permite calcular la constante de velocidad k .

A medida que procede una reacción, la concentración del (de los) reactivo(s) disminuye. Otra forma de medir la velocidad de una reacción es relacionando la concentración y el tiempo a lo que se conoce como vida media, $t_{1/2}$, que es el tiempo requerido para que la concentración de uno de los reactivos disminuya a la mitad de su

concentración inicial. Se puede obtener una expresión de $t_{1/2}$, para una reacción de primer orden, a partir de la ecuación 6 se escribe:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Cuando $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$, por lo que

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (8)$$

La ecuación 8 indica que la vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración inicial del reactivo.

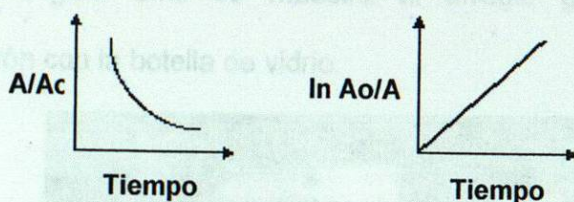


Figura 2.27 Gráficas de comportamiento de primer orden.

2.6.2.3 Pruebas experimentales comparativas con el reactor solar.

Con la finalidad de evaluar la eficiencia de descomposición de los colorantes y herbicidas teniendo como reactor fotolítico una botella de vidrio y compararlo contra los resultados del reactor solar, fue necesario realizar la siguiente etapa de experimentación que se describe a continuación:

En una botella de vidrio convencional con capacidad de 1L fue adicionada la misma concentración de colorante o herbicida como en el reactor solar, pero con un volumen de 600 mL para evitar que se derramara la solución de la botella de vidrio al exterior. La prueba fue realizada con la botella tapada y se colocó papel aluminio por debajo de ella para reflejar la luz, esto es, para simular las mismas condiciones que en el reactor solar con la única diferencia es que en este sistema no existió recirculación

alguna, ni inyección de aire. Las pruebas en la botella de vidrio dieron inicio a la misma hora que la prueba en el reactor solar. Cabe mencionar que la toma de muestra se realizaba primero en la botella y posteriormente en el reactor solar para su posterior análisis en el equipo de UV-visible al final de cada una de las pruebas de decoloración-descomposición. La temperatura fue monitoreada por medio de un termómetro de mercurio en el centro de la botella con una abertura en la tapa. Cabe señalar que mientras en el reactor solar era direccionado de acuerdo con la rotación del sol para una mejor captación de la energía solar y en especial una mayor cantidad de radiación UV, en la botella se giraba de manera que quedara a la misma dirección quedando en paralelo al reactor solar.

En la Figura 2.28 se muestra el arreglo general de las pruebas de descomposición con la botella de vidrio.

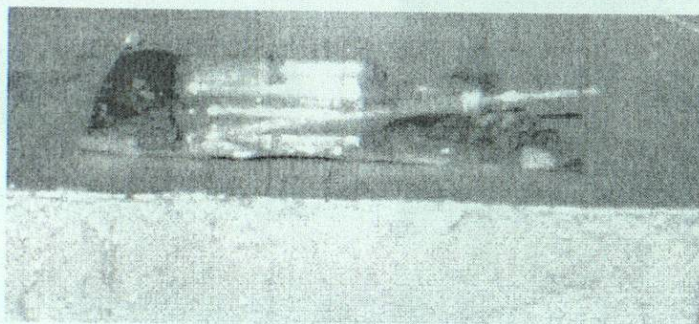


Figura 2.28 Botella de vidrio

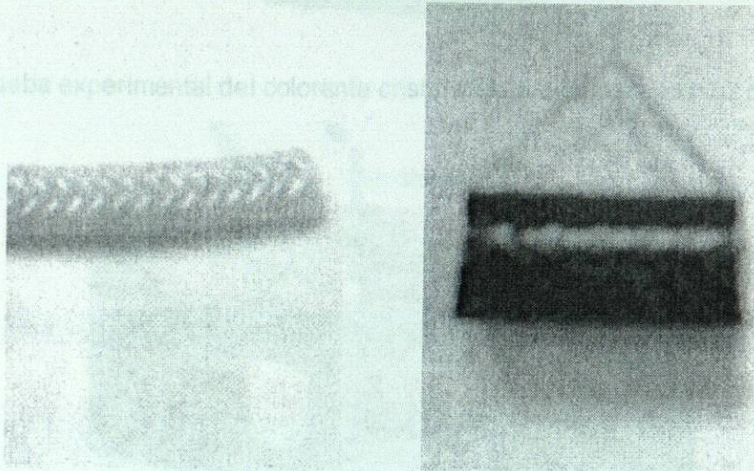
2.6.2.4 Prueba experimental preliminar con mucha adsorción.

En el transcurso de las pruebas en el reactor solar, se tuvo como experiencia que las soluciones (agua destilada + colorante o herbicida) se impregnara en las mangueras del sistema y en las paredes del reactor, tal fue el caso del colorante rodamina B que mostró una buena penetración de la concentración en las mangueras del reactor. Por lo anterior y como se tenía el propósito de estudiar la descomposición

del colorante cristal violeta en el reactor solar, se decidió realizar una prueba previa para comprobar si efectivamente tenía la propiedad de ser un colorante absorbente.

El procedimiento de la preparación de la solución se realizó de la siguiente manera:

Se preparó la solución del colorante en un recipiente oscuro, utilizando una concentración de 10 ppm a un volumen de 1L de agua destilada, se mantuvo en agitación constante por medio de una parrilla de agitación magnética, así como burbujeo de aire continuo durante un periodo de 10 horas. Adicionalmente, se introdujo un trozo de manguera del mismo tipo que la utilizada en el reactor solar. En la figura 2.29 se observa el resultado de la absorción del colorante en la manguera.



a) Color original de la manguera, b) Color que presentó la manguera durante la etapa de preparación del colorante.

Figura 2.29 Observación de la absorción del colorante en la manguera

En base a este resultado, se confirmó que el colorante cristal violeta presentó una alta impregnación en el trozo de manguera, por lo que afectaría a las mangueras y las paredes del reactor. Se realizó la prueba en el vaso de precipitado para observar, además del resultado anterior, si el colorante presentaba adherencia sobre las paredes de vidrio del vaso. El procedimiento de la prueba fue el siguiente:

Una vez preparada la solución, ésta fue vaciada en un vaso de precipitado de 1L y se expuso a la luz del sol, como se puede observar en la figura 2.30. Al terminar la prueba se verificó que hubo adherencia en las paredes del vaso, por lo que pudiera afectar a las paredes del reactor. Este fenómeno se presenta en la figura 2.31.

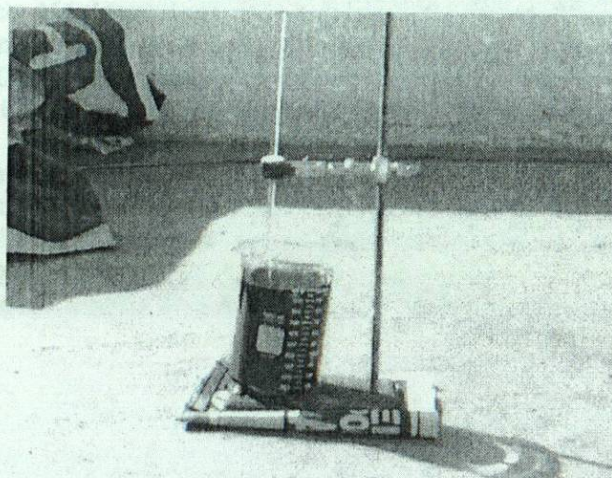


Figura 2.30 Prueba experimental del colorante cristal violeta expuesta a la luz del sol.

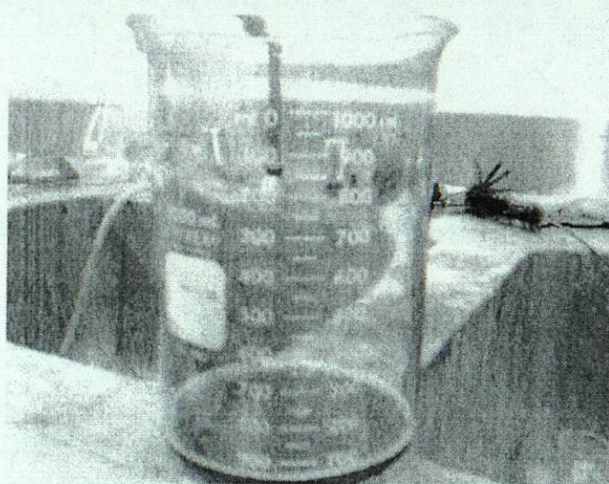


Figura 2.31 Observación de la adherencia de la concentración del colorante en las paredes del vaso.

En vista de que el colorante presentó adherencia sobre las paredes del vaso de precipitado y alta absorción en las mangueras, se optó por no realizar la prueba experimental con cristal violeta en el reactor solar hasta hacer las modificaciones necesarias al sistema. En cambio la rodamina B no mostró adherencia en las paredes de vidrio por lo que se realizó la prueba en el reactor solar.

2.7 Bibliografía.

- 1 W. Gernjak, Reactores solares fotocatalíticos. **Colectores solares para procesos fotoquímicos. Características tecnológicas de reactores para aplicaciones fotocatalíticas. Plantas comerciales** – Curso: Descontaminación y desinfección de agua y aire mediante procesos solares de oxidación avanzada CIEMAT, (2008).
- 2 S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández, D. Alarcón, M. Collares, J. Farinha, J. Correia, **Engineering of solar photocatalytic collectors**, Solar Energy (2004) 513–524.
- 3 M.I. Maldonado, **Descontaminación de agua de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatálisis solar-Tesis Doctoral**, CIEMAT, Plataforma Solar de Almería, (2000).
- 4 M. A. Blesa, Ch. Navntoft, L. Dawidowski, **Modelado de la radiación solar UV para aplicaciones en tratamientos de aguas**, Capítulo 07 "Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías", Proyecto SOLARWATER, (2005).
- 5 **Espectroscopía ultravioleta visible**. Actualizada el día 2 de enero de 2009.
http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_ultravioleta-visible
- 6 R. Chang, W. College, **Cinética química**, Química, 7 Edición, Capítulo 13.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Diseño del sistema dual.

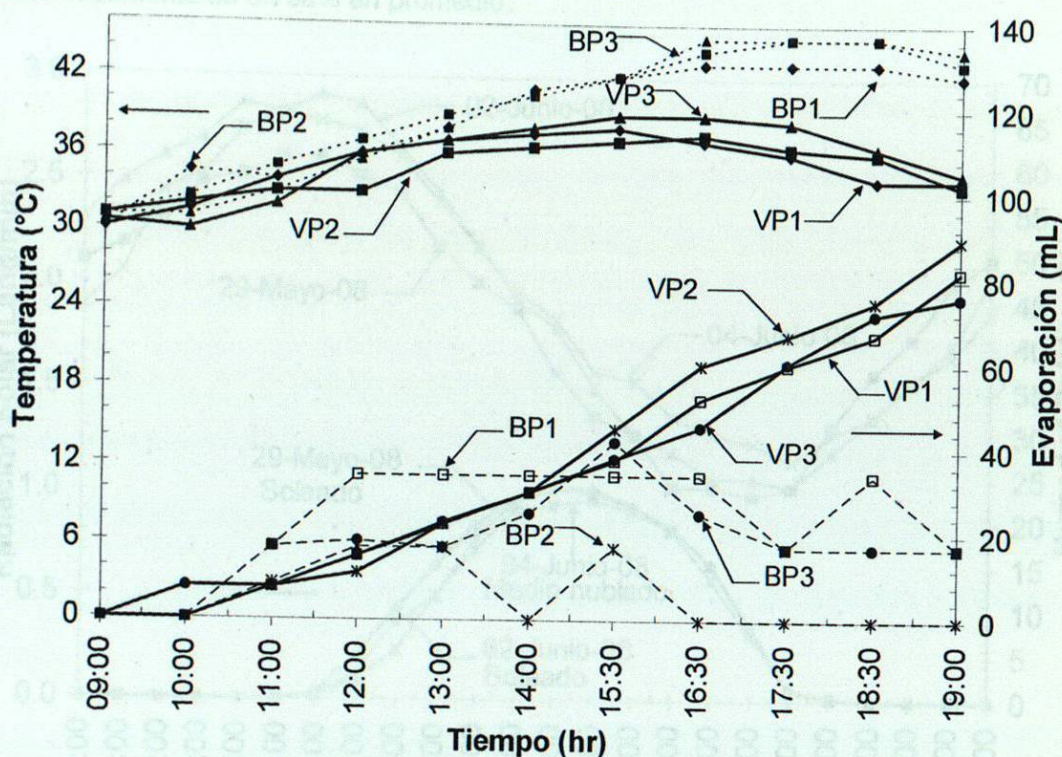
La construcción del prototipo o maqueta de diseño del sistema dual, permitió fundamentalmente a obtener una visión más clara significando, definir un diseño preliminar en base a lo reportado en la literatura científica de manera que se determinaron los factores o variables implicadas en el proceso para la obtención de un funcionamiento óptimo del sistema. Entre los principales parámetros contemplados para definir el diseño de ambos reactores fueron la geometría, volumen, dimensiones, dirección de flujo y manejabilidad del sistema. Con este diseño preliminar, además, se logró disminuir el número de modificaciones después de construido el sistema dual.

3.2 Pruebas experimentales preliminares previo al monitoreo.

3.2.1 Efecto de evaporación del agua.

En la Figura 3.1 se muestra la gráfica de comportamiento de la temperatura y de evaporación del agua en el vaso de precipitado y botellón de plástico. Se puede observar que la temperatura máxima alcanzada durante las tres pruebas realizadas en el vaso de precipitado fue de 39°C y el volumen evaporado en promedio fue de 82.5 mL de un volumen total de 500 mL. Se observa también que la temperatura máxima alcanzada durante las tres pruebas realizadas en el botellón de plástico fue de 45°C y un volumen evaporado alcanzado en promedio de 31 mL de un volumen total de 2.5 L. Se observa, además, en las gráficas de la evaporación, para el caso del botellón de plástico, fluctuaciones volumétricas, esto puede ser debido a un efecto de condensación del agua por ser un medio cerrado, lo que se refleja en una recuperación

de volumen del agua entre 17 y 25 mL de un volumen de total de 2.5 L. En la tabla 3.1 se muestra datos de la temperatura presentada en el vaso de precipitado y botellón de plástico así como la evaporación de cada una de los días en que se efectuaron los monitoreos.



VP = Vaso de precipitado; BP = Botellón de plástico.

Figura 3.1 Comportamiento de la temperatura y evaporación de agua en el vaso de precipitado, [VP], (geometría abierta) y en el botellón de plástico transparente, [BP], (geometría cerrada), durante las pruebas realizadas los días 29 de mayo (Prueba No.1), 02 (Prueba No. 2) y 04(Prueba No. 3) de junio de 2008.

Tabla 3.1 Datos generales del monitoreo de la temperatura en el vaso de precipitado y botellón de plástico.

Simbología	Fecha de prueba	Temperatura mínima (°C)	Temperatura máxima (°C)	Evaporación (mL)
VP1	29-mayo-2008	30	38	82
BP1		30	43	34
VP2	02-junio-2008	31	37.5	89.5
BP2		31	45	17
VP3	04-junio-2008	30	39	76
BP3		31	45	42

En la figura 3.2 se observa la gráfica de radiación solar y humedad relativa en función del tiempo de los días en que se efectuaron las pruebas y en donde se puede observar que la irradiación solar máxima en los días de las pruebas se presentó entre la 07:00 y 18:00 horas, reflejándose una disminución de la humedad relativa de aproximadamente de un 38% en promedio.

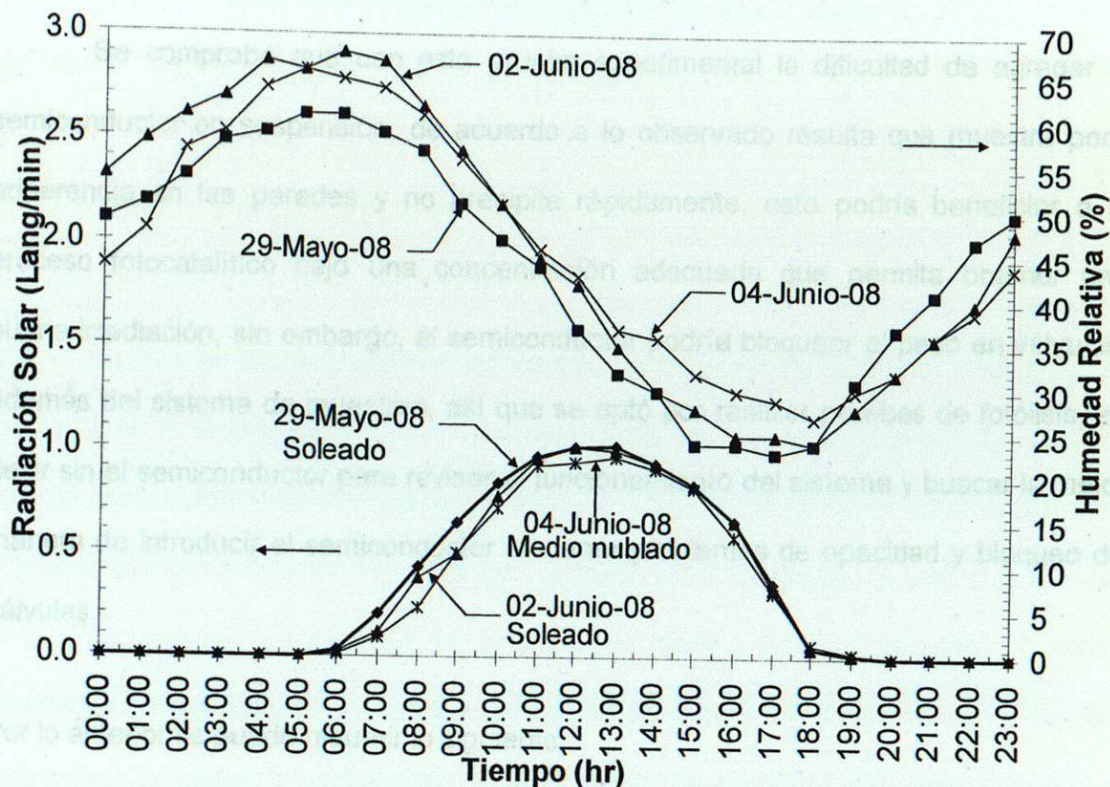


Figura 3.2 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo.

En resumen se puede concluir que la temperatura máxima alcanzada resultó ser mayor en el botellón de plástico que en el vaso de precipitado. Esto pudiera ser debido a que el agua evaporada quedó atrapada en el botellón incrementándose la temperatura interna, lo cual llevó a la formación de una película blanca en la superficie que puede influir en el paso de la luz solar.

Resulta más conveniente tomar en cuenta las condiciones presentadas en el botellón de plástico, para el diseño del reactor solar, como es el tipo de geometría cerrada, pero se debe considerar minimizar el efecto de la formación de la película

blanca que pueda disminuir el flujo de irradiancia. La pérdida de volumen será despreciada una vez comprobada la hermeticidad del reactor.

3.2.2 Pruebas de adherencia.

3.2.2.1 Pruebas con hidróxido de calcio y TiO_2 .

Se comprobó que con esta prueba experimental la dificultad de agregar el semiconductor en suspensión, de acuerdo a lo observado resulta que muestra poca adherencia en las paredes y no precipita rápidamente, esto podría beneficiar a el proceso fotocatalítico bajo una concentración adecuada que permita obtener una buena irradiación, sin embargo, el semiconductor podría bloquear el paso en válvulas, además del sistema de muestreo, así que se optó por realizar pruebas de fotólisis, es decir sin el semiconductor para revisar el funcionamiento del sistema y buscar la mejor manera de introducir el semiconductor sin tener problemas de opacidad y bloqueo de válvulas.

Por lo anterior se puede resumir lo siguiente:

- a) No es práctico utilizar hidróxido de calcio ni TiO_2 en suspensión en el sistema dual por la dificultad de limpieza en bombas, mangueras.
- b) No es práctico utilizar en el reactor actual, semiconductores en suspensión debido a la adherencia que presenta, por lo tanto influiría en el paso de la irradiación solar, además de que dificulta el filtrado de la muestra que se monitoreará.
- c) Se propone utilizar soportes en barras ligeras con películas delgadas del semiconductor TiO_2 e introducirlos de forma que floten en el reactor solar, para evitar que impida el paso de la luz solar sobre el proceso fotocatalítico.

3.3 Construcción del sistema dual.

Se logró concebir un diseño del sistema dual de acuerdo a las pruebas preliminares y a las características del Área Metropolitana de Monterrey en conjunción con la mano de obra adecuada para la realización de este proyecto. Para facilitar la construcción se emplearon materiales prácticos de fácil acceso que estuvieran al alcance en regiones rurales y a un costo económico.

3.4 Pruebas preliminares en el reactor solar.

3.4.1 Pruebas con agua desionizada.

En la tabla 3.2 se muestran los valores de temperatura ambiente y temperatura presentada en la entrada y salida del reactor solar en función del tiempo. Se observa que la temperatura presentada en el reactor durante los días de prueba aumentó aproximadamente entre el 4 y 12% con respecto a la temperatura ambiente, lo cual puede ser debido a la evaporación y la presión interna del reactor similar al efecto presentado en el botellón de plástico. Esto podría afectar en las pruebas de fotólisis impidiendo el paso de la luz solar y aumentando la presión, pero debido a que el sistema es de reflujo y la alimentación está a la presión atmosférica, permite liberar la presión por la fase vapor del agua y la inyección de aire.

Tabla 3.2 Valores mínimos y máximos de temperatura presentada en el reactor solar y condiciones meteorológicas durante los días de prueba.

Fecha	Temperatura en el reactor (°C)				Temperatura ambiente (°C)		Humedad relativa (%)			Radiación solar (Lang/min)		
	Entrada		Salida		Mín	Máx	Inicial	Mín % (hora)	Final	Inicial	Máx % (hora)	Final
	Mín	Máx	Mín	Máx								
26-08-08	27	37.5	27	38	22.24	28.50	64	50 (14:00 hr)	53	0.26	0.72 (13:00 hr)	0
29-08-08	27	34	26.5	34	23.17	27.92	66	46 (18:00 hr)	64	0.34	0.74 (14:00 hr)	0
30-08-08	27	33	27	33	21.67	25.78	78	38 (18:00 hr)	39	SD	SD	SD
02-09-08	27	44	28	45	22.04	33.21	59	46 (15:00-16:00 hr)	53	SD	SD	SD

SD = Sin Datos

De acuerdo a los resultados obtenidos de las pruebas preliminares, en esta tesis sólo se llevó a cabo la etapa de funcionalización del reactor solar, vía decoloración – descomposición de los contaminantes orgánicos por el proceso de fotólisis.

3.5 Evaluaciones de decoloración-descomposición de contaminantes orgánicos en agua realizadas en el reactor solar.

Para estudiar y determinar la funcionalidad del sistema construido se eligieron 4 colorantes orgánicos comúnmente encontrados en cuerpos de agua, provenientes de industrias además de un par de herbicidas de alto uso en el campo agrícola mexicano.

3.5.1 Colorantes orgánicos.

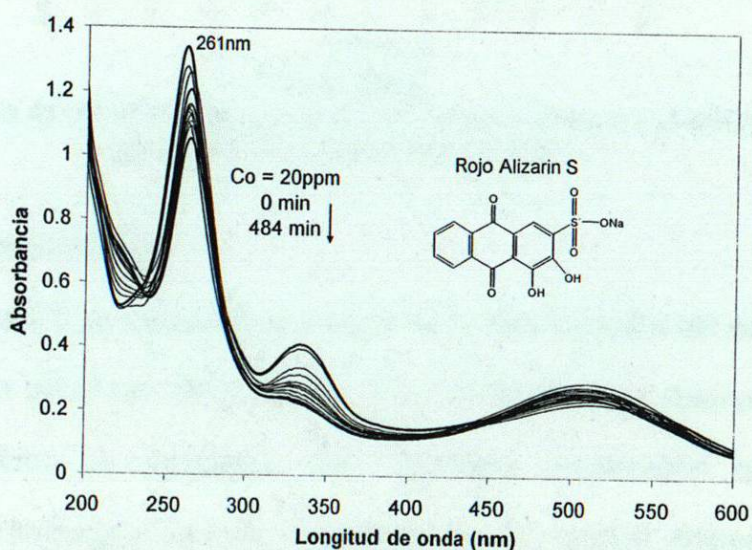
3.5.1.1 Rojo alizarin S.

La concentración empleada para cada prueba del colorante alizarin fue de 20 ppm para un volumen de efluente de 5 L en el reactor solar y para un volumen de 600 mL para la prueba comparativa en la botella de vidrio.

A continuación se describe los resultados obtenidos de las pruebas realizadas con el colorante rojo Alizarin:

En la figura 3.3, se muestra el espectro UV – visible del colorante. La banda de absorción más intensa aparece a 261 nm, la cual es la longitud de onda con la que se va a monitorear la evolución de decoloración del alizarin. De igual manera, se presenta la estructura molecular del colorante de tipo antraquinona.

Se observa, claramente, la disminución de la intensidad de las bandas del espectro en función del tiempo de irradiación solar. Es evidente que la molécula se va descomponiendo en moléculas más pequeñas, disminuyendo la intensidad de la banda máxima (parte cromófora) y disminuyendo la intensidad del colorante.

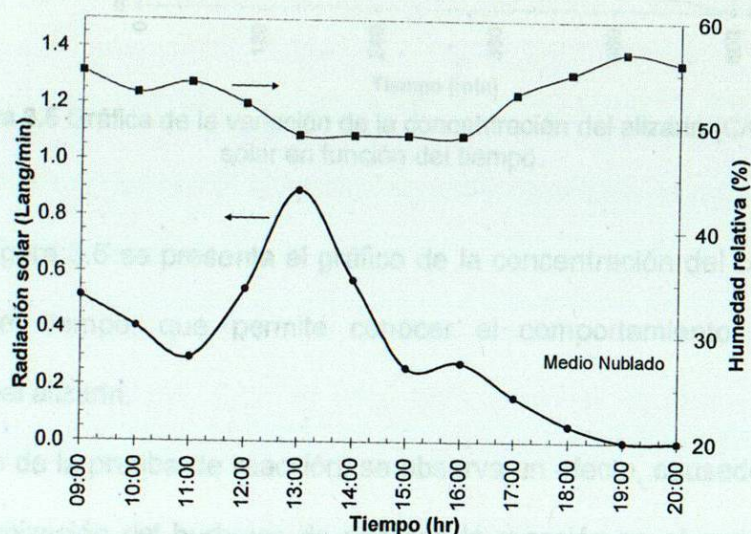


3.5.1.1.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.4 se presenta la variación de la radiación solar y del porcentaje de humedad relativa en el día y horario en el que se efectuó la decoloración del alizarin.

Se puede observar que el mayor porcentaje de humedad relativa se presenta al comienzo y fin de la prueba de decoloración. Además también se observa que la mayor intensidad de radiación alcanzada fue en el horario de las 12:00 a las 14:00 horas donde se puede apreciar el menor porcentaje presentado de la humedad relativa.



Fuente: SIMA

Figura 3.4 Gráfica de radiación solar y por ciento de humedad relativa en función del tiempo para el día 18 de Septiembre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.5 se muestra la evolución de la concentración del colorante rojo Alizarin en función del tiempo de irradiación y en donde se puede observar a los 180 minutos del periodo de evaluación, una constante decoloración que se fue incrementando de forma gradual hasta los 600 minutos de reacción. Además se puede apreciar que entre los 120 a 420 minutos del periodo de prueba se produjo una

decoloración constante alcanzando un 35% aproximadamente, debido a la máxima radiación solar presentada durante ese tiempo.

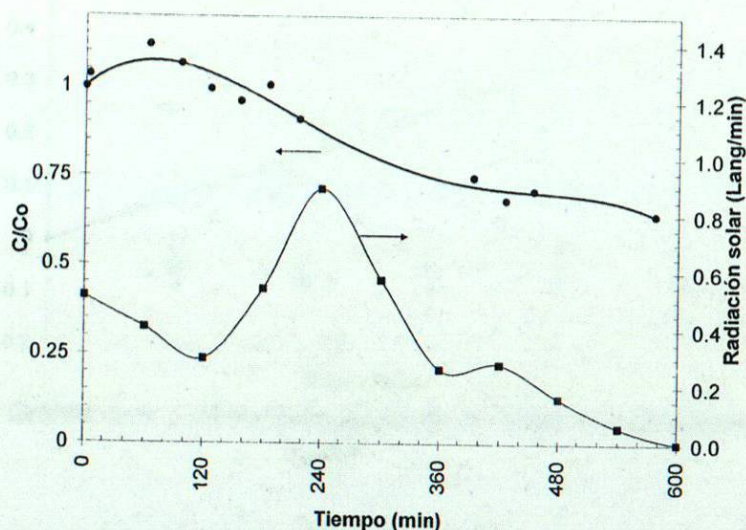


Figura 3.5 Gráfica de la variación de la concentración del alizarin (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.6 se presenta el gráfico de la concentración del colorante (C/Co) en función del tiempo, que permite conocer el comportamiento cinético de la decoloración del alizarin.

Al inicio de la prueba de reacción, se observa un efecto, causado posiblemente por la homogenización del burbujeo de aire con la reacción en el que se equilibra el sistema, es decir que se necesita un periodo de adsorción-desorción en las paredes del sistema. Conforme pasa el tiempo, se va homogenizando con la recirculación acuosa del colorante, sin embargo, se pudiera atribuir a un comportamiento de pseudo primer orden.

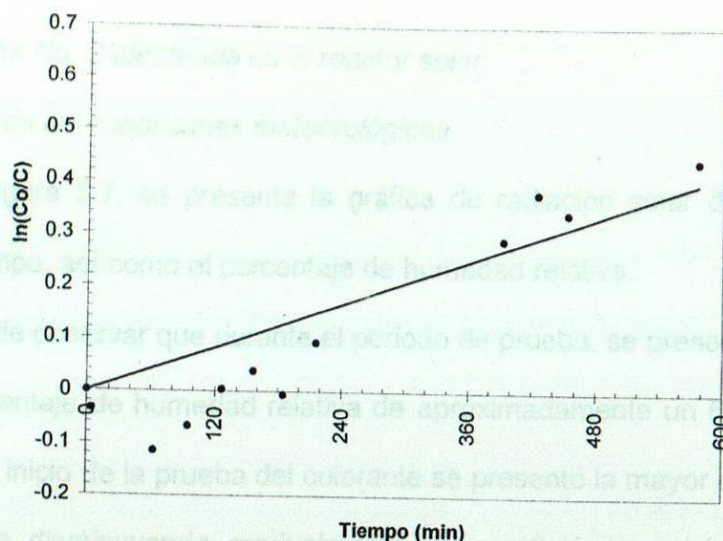


Figura 3.6 Gráfica de la cinética de decoloración del alizarin, $\ln(Co/C)$ en función del tiempo.

En la literatura científica es reportado el empleo de una hora de adsorción-desorción en la oscuridad previo al proceso de descomposición, principalmente cuando se emplea un catalizador [1, 2].

La diferencia radica en que se emplean semiconductores para acelerar el proceso de descomposición. Esto se hace para tener un equilibrio de adsorción - desorción sobre el catalizador. En este caso, en particular, aunque no se aplique catalizador, existe un proceso similar de adsorción sobre las paredes del sistema fotocatalítico. Debido a que se tiene un sistema de flujo continuo expuesto al medio ambiente, no se es posible efectuar este proceso de adsorción, además de que la radiación solar es variable.

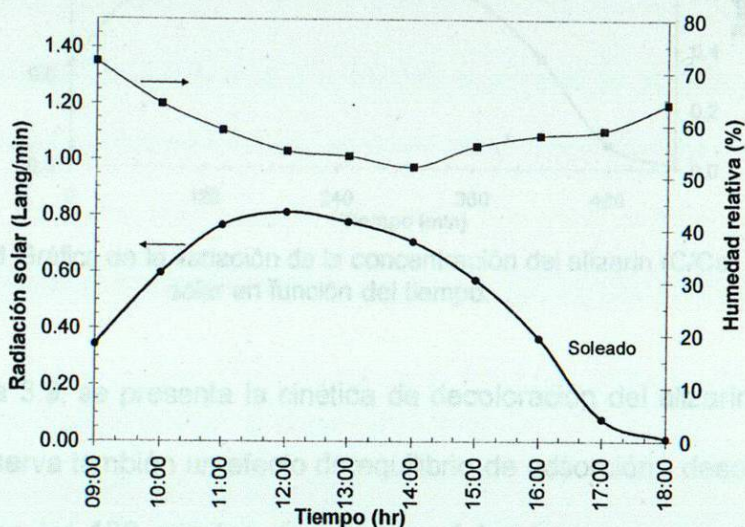
Esto justifica cuando se emplean colorantes que se adsorben mucho en la superficie, es decir colorantes recalcitrantes.

3.5.1.1.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.7, se presenta la gráfica de radiación solar durante el día en función del tiempo, así como el porcentaje de humedad relativa.

Se puede observar que durante el periodo de prueba, se presentó una variación alta en el porcentaje de humedad relativa de aproximadamente un 65%. También se observa que al inicio de la prueba del colorante se presentó la mayor humedad relativa por lo que fue disminuyendo gradualmente y se reflejó en un incremento de la intensidad solar hasta las 14:00 horas. Después de las 14:00 horas fue disminuyendo la intensidad solar a medida que aumentaba la humedad.



Fuente: SIMA

Figura 3.7 Gráfica de radiación solar y humedad relativa en función del tiempo para el día 22 de octubre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.8, se presenta la gráfica del comportamiento de la decoloración del alizarin y la radiación solar en función del tiempo.

Se puede observar que, al inicio de la prueba, en los primeros 120 minutos se presenta una rápida decoloración, de más del 10% y después permanece constante

hasta los 240 minutos y se mantuvo constante hasta los 390 minutos aproximadamente y luego presentó decoloración hasta el fin del periodo de prueba, esto se puede atribuir a una disminución de la radiación solar presentada a partir de los 240 minutos de reacción. La decoloración alcanzada durante el periodo de prueba fue de un 20 % aproximadamente, sin embargo este aumento es más bien la tendencia de los puntos monitoreados.

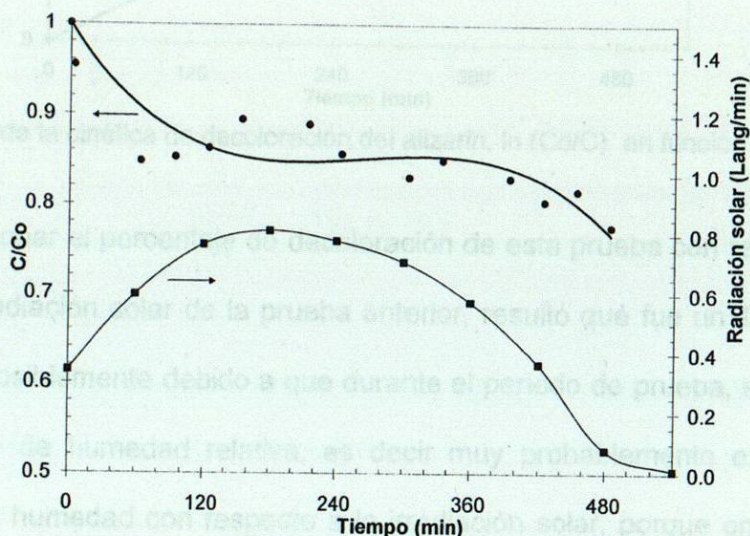


Figura 3.8 Gráfica de la variación de la concentración del alizarin (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.9, se presenta la cinética de decoloración del alizarin en función del tiempo. Se observa también un efecto de equilibrio de adsorción - desorción, como en la figura 3.5, en los 120 minutos de reacción. Además, se puede observar que durante el periodo de tiempo restante, un comportamiento más lineal de pseudo primer orden.

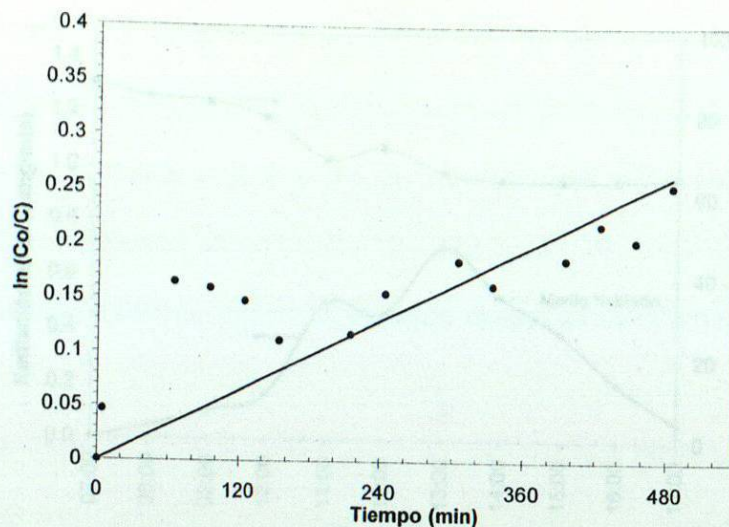


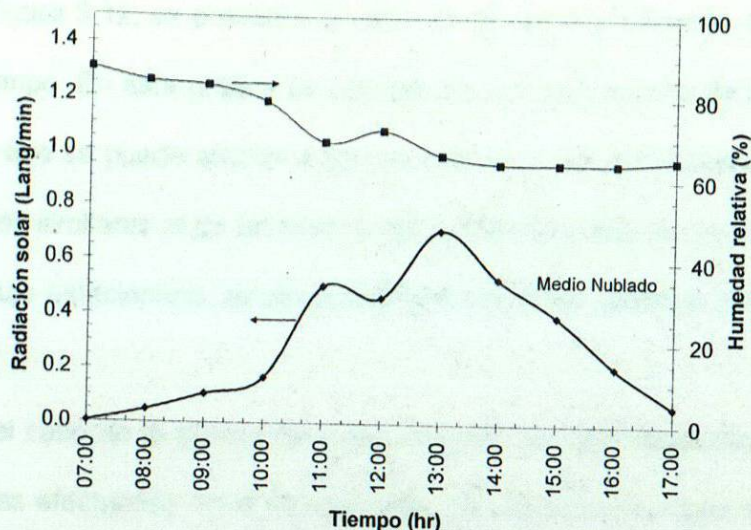
Figura 3.9 Gráfica de la cinética de decoloración del alizarin, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.

Al correlacionar el porcentaje de decoloración de esta prueba con respecto a la intensidad de la radiación solar de la prueba anterior, resultó que fue un 10% menor, esto pudiera ser posiblemente debido a que durante el periodo de prueba, se presentó un alto porcentaje de humedad relativa, es decir muy probablemente existe cierta dependencia de la humedad con respecto a la irradiación solar, porque en este caso las irradiaciones solares son muy similares.

3.5.1.1.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.10, se presenta una variación del porcentaje de humedad relativa, de alrededor del 75%, lo que coincide con una menor variación de la intensidad de radiación solar, mostrando que en los puntos más bajos de humedad relativa resulte una mayor radiación.



Fuente: SIMA

Figura 3.10 Gráfica de radiación solar y humedad relativa en función del tiempo para el día 03 de Noviembre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

La decoloración del alizarin en función del tiempo se presenta en la figura 3.11. Se observa un comportamiento muy gradual de decoloración por arriba de los 240 minutos. Además se observa después de ese tiempo, una disminución en la concentración del colorante hasta los 360 minutos y fue disminuyendo paulatinamente hasta el fin de periodo de prueba, alcanzando un 50 % de decoloración.

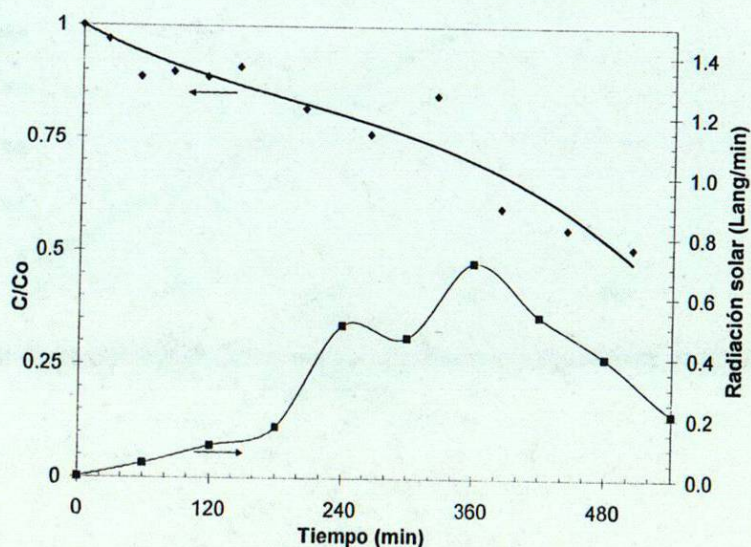


Figura 3.11 Gráfica de la variación de concentración del alizarin en la botella, (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.12, se presenta la variación de la concentración del colorante en función del tiempo. En esta gráfica se observa un comportamiento de descomposición más uniforme que se puede atribuir a que en este caso, se utilizó una botella de vidrio con condiciones similares al de un reactor del tipo batch, debido a que la solución, se mantuvo en flujo estacionario, es decir, siempre el mismo volumen (600mL), pero sin flujo continuo.

Para el caso de la botella de vidrio, aunque se haya realizado en distinto día que las pruebas efectuadas en el reactor solar, se obtuvo una mayor decoloración, lo que indica que un menor volumen está sometido a una radiación por un mayor tiempo.

Si se considera el volumen del efluente decolorado en función del tiempo, resulta un mayor volumen de decoloración en el reactor, es decir, que el flujo continuo resulta ser una operación más atractiva que tener un sistema estático que degrade más rápido pero mucho menos volumen.

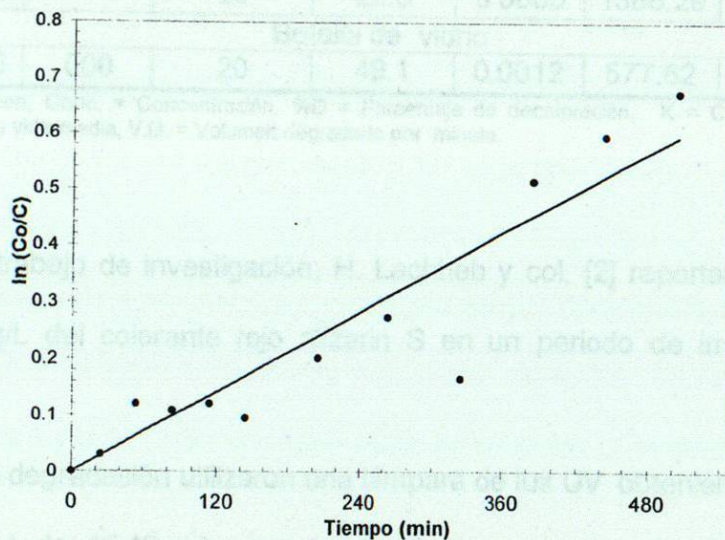


Figura 3.12 Gráfica de la cinética de decoloración del alizarin en la botella, $\ln (C_0/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.1.4 Discusión.

En la tabla 3.3, se presenta un resumen de los resultados obtenidos de cada prueba realizada.

Si se hace una comparativa con respecto al tiempo de vida media, se puede observar que se obtiene un menor tiempo de decoloración en la botella de vidrio con lo obtenido en el reactor solar. Pero si se compara con respecto al volumen de solución decolorada por tiempo, resulta que se obtiene un mejor resultado, tres veces más en promedio que lo obtenido en la botella de vidrio, lo que hace suponer que la decoloración del rojo alizarin S resulta más factible en el reactor solar.

Tabla 3.3 Valores obtenidos de las pruebas evaluadas en el reactor solar y en la botella de vidrio del colorante rojo alizarin S.

Fecha	Vol.* (mL)	Conc.* (ppm)	% D*	K*	t $\frac{1}{2}$ * (min)	V.D.* (mL/min)
Reactor solar						
18-09-08	5000	20	25.0	0.0007	990.21	5.05
22-10-08		20	22.5	0.0005	1386.29	3.60
Botella de vidrio						
03-11-08	600	20	49.1	0.0012	577.62	1.04

*Vol. = Volumen, Conc. = Concentración, %D = Porcentaje de decoloración, K = Constante de velocidad, t_{1/2} = Tiempo de vida media, V.D. = Volumen degradado por minuto.

En un trabajo de investigación, H. Lachheb y col. [2] reportaron que lograron oxidar 0.028 g/L del colorante rojo alizarin S en un periodo de irradiación de 120 minutos.

Para su degradación utilizaron una lámpara de luz UV obteniendo un tiempo de vida media (t_{1/2}) de 15.40 min, que equivale a un volumen de 48.7 mL/min y al compararlo con el tiempo de vida media obtenido en esta tesis de 990.21 min, que equivale a un volumen de 5.05 mL/min, éste resulta aproximadamente 10 veces menos que lo que se degrada empleando catalizador y luz UV.

Esta publicación permite tener buenas perspectivas para cuando se emplee el catalizador en las evaluaciones del reactor, por lo que se pudiera igualar o superar los resultados.

Es importante señalar una ventaja del método utilizado en este trabajo de tesis que es el emplear una fuente de luz natural (luz solar), mientras que al emplear fuente de luz UV artificial se requiere energía eléctrica y por tanto la combustión de hidrocarburos para la generación de la energía eléctrica.

Además, al emplear luz solar y un reactor en flujo continuo, se está utilizando una tecnología que pudiera ser la opción más óptima a un futuro para su aplicación en las plantas tratadoras de agua.

G. Liu y col. [3], decoloraron el rojo alizarin usando suspensiones de dióxido de titanio (TiO_2) bajo una lámpara de irradiación visible de 500 W (halógena). Ellos lograron una decoloración total en 80 min que equivale a una constante de velocidad de $1.3 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$ partiendo de una concentración inicial del rojo alizarin de aproximadamente 70 ppm. La cinética de degradación en función del tiempo de irradiación reportada por los autores muestra un comportamiento de orden cero y una adsorción de la titania de 38%, es decir que realmente degradan una concentración de 42 ppm. Considerando el volumen del reactor por tiempo de degradación de la solución de 0.52 mL/min y comparando con los resultados obtenidos del reactor solar (5.05 mL/min), resulta éste ser más eficiente, además teniendo la ventaja de emplear luz natural.

El trabajo realizado por G. Liu y col., muestra claramente las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio, así como su capacidad para absorber el colorante, actualmente con la fotólisis solar se mejoran los resultados reportados de la publicación, esto va a permitir preveer obtener una mayor degradación empleando semiconductores que absorban bajo contenido del colorante.

En el Departamento de Ecomateriales y Energía de la UANL, donde fue desarrollado este trabajo de tesis, se realizaron pruebas modelo en un reactor batch con lámpara de luz UV y catalizador [3], diseñados por el grupo de investigación (titania dopada con indio), lo cual se logró obtener tiempos de vida media ($t_{1/2}$) desde 26.35 min hasta 10.76 min para un volumen máximo de degradación de 18.58 mL/min, lo cual se espera que estos catalizadores puedan ser evaluados en el reactor solar para tener tiempos de vida media más cortos bajo irradiación solar.

Considerando lo reportado en la literatura del colorante rojo alizarin S, empleando radiaciones con luz UV artificial se obtiene mejores resultados que el reactor solar empleado en este trabajo de tesis, sin embargo debe considerarse el costo para generar este tipo de irradiación UV artificial y el tiempo de vida de la lámpara.

Cuando se emplea una fuente de irradiación artificial visible, los resultados obtenidos en el reactor solar son mejores aún sin el empleo del catalizador, lo que justifica este sistema de depuración de agua como una buena aplicación al tratamiento de aguas residuales.

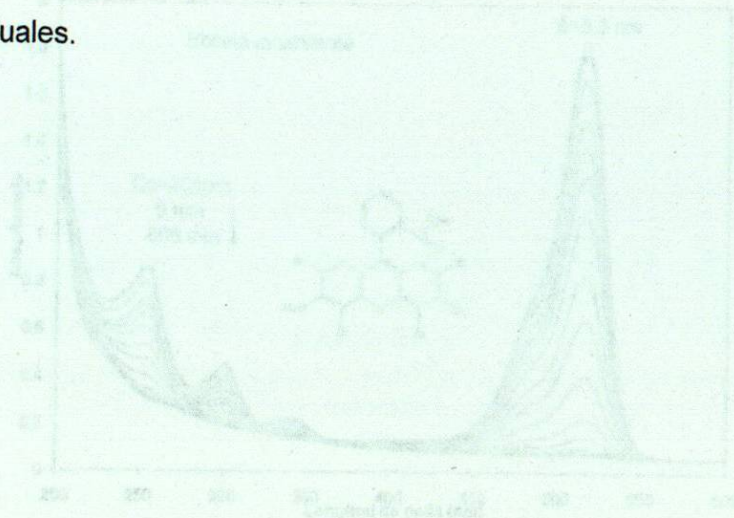


Figura 3.13 Espectro UV-visible del colorante eosina amarillenta.

3.5.1.2 Eosina amarillenta.

La concentración empleada para las pruebas con este colorante fue de 20 ppm en un volumen de 5 L para el reactor solar y con un volumen de 600 mL para la prueba comparativa en la botella de vidrio.

Los resultados obtenidos de las pruebas del colorante eosina amarillenta se describen a continuación:

En la figura 3.13 se muestra el espectro UV-visible del colorante eosina amarillenta. La banda de máxima intensidad se presenta en 515.5 nm y es la longitud de onda en la que se basará el monitoreo de la decoloración de la eosina amarillenta. Así mismo, se presenta la estructura molecular de la eosina amarillenta que es un colorante de tipo fluorona.

En esta gráfica se puede observar una notable decoloración de la eosina a medida que pasa el tiempo de irradiación solar, obteniendo la decoloración total, es decir la desaparición de la banda de absorción a 515.5 nm y las demás bandas, es decir decoloración total del colorante expuesto a la luz solar.

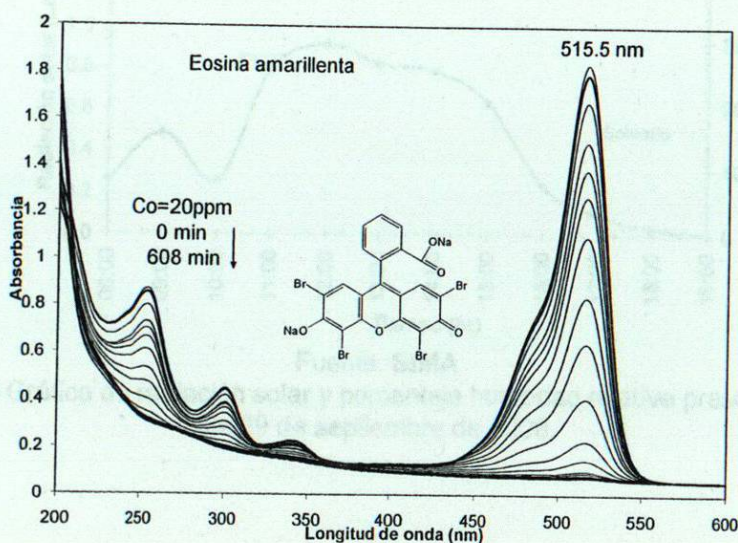


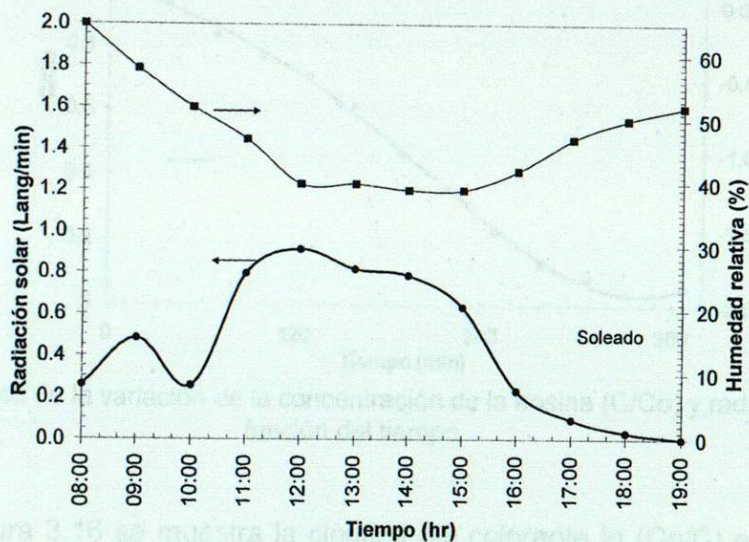
Figura 3.13 Espectro UV-visible del colorante eosina amarillenta.

3.5.1.2.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.14 se presenta la gráfica de radiación solar y humedad relativa durante el periodo de evaluación.

Se observa al inicio de la prueba de evaluación una humedad alta (70%) que fue disminuyendo durante las primeras 4 horas. Durante el periodo entre de las 12:00 y 15:00 horas se puede apreciar que la humedad relativa se mantuvo constante y fue donde se presentó el menor porcentaje de humedad (40%), esto se correlaciona con la máxima intensidad de radiación solar que se alcanzó durante el día y a partir de ese periodo la humedad relativa se fue incrementando paulatinamente hasta el fin del periodo de prueba alcanzando una humedad de un 52%. La irradiación máxima fue a las 12:00 horas con un valor de 0.91 Lang/min.



Fuente: SIMA

Figura 3.14 Gráfica de radiación solar y porcentaje humedad relativa presentada durante el día 29 de septiembre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.15 se muestra la gráfica de variación de concentración del colorante y la radiación solar durante el periodo de prueba.

En esta gráfica se puede observar una disminución lenta de la concentración durante los primeros 40 minutos de reacción, después fue disminuyendo gradualmente hasta los 300 minutos y se puede observar en ese periodo de tiempo la máxima radiación solar presentada en el día. A partir de ese tiempo la curva muestra una tendencia constante hacia los 360 minutos. Esta tendencia resulta estar en un valor muy cercano a cero, lo que se puede suponer que el colorante eosina amarillenta alcanzó su máxima decoloración a los 320 minutos.

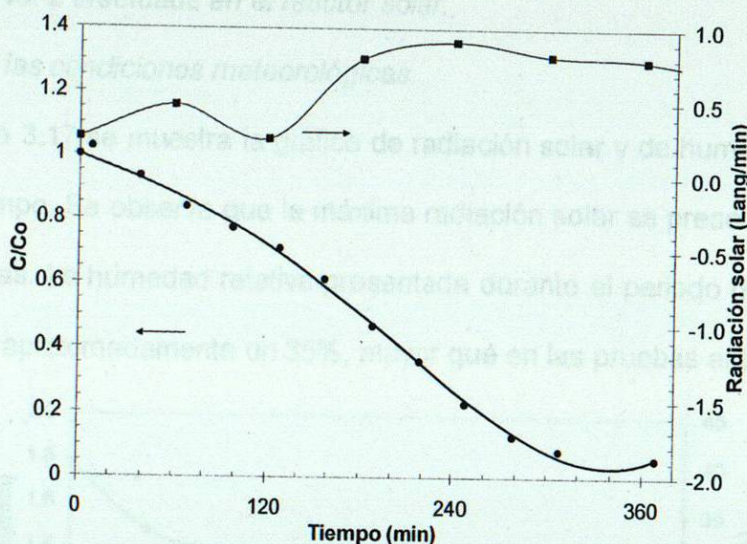


Figura 3.15 Gráfica de la variación de la concentración de la eosina (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.16 se muestra la cinética del colorante $\ln (Co/C)$ en función del tiempo. En esta gráfica se puede observar una trayectoria uniforme de la descomposición del colorante de pseudo primer orden.

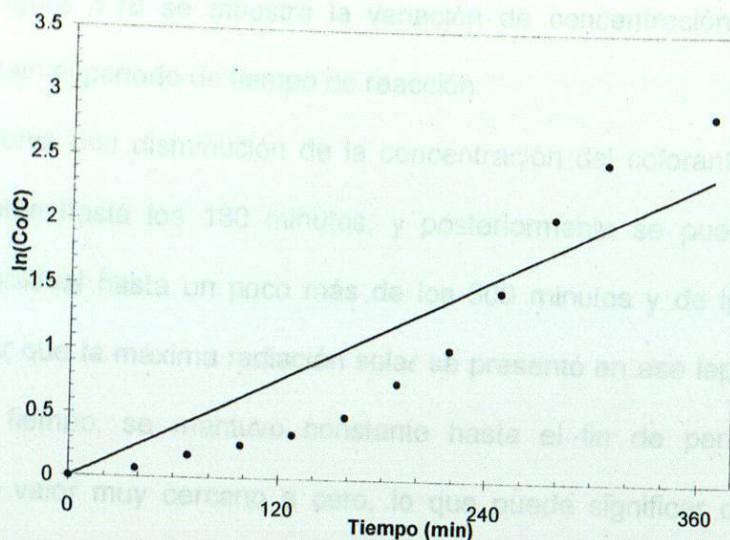


Figura 3.16 Gráfica de la cinética de la decoloración de la eosina, $\ln(Co/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.2.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.17 se muestra la gráfica de radiación solar y de humedad relativa en función del tiempo. Se observa que la máxima radiación solar se presenta entre las 11:00 y 15:00 horas. La humedad relativa presentada durante el periodo de tiempo de reacción fue baja, aproximadamente un 35%, mayor que en las pruebas anteriores.

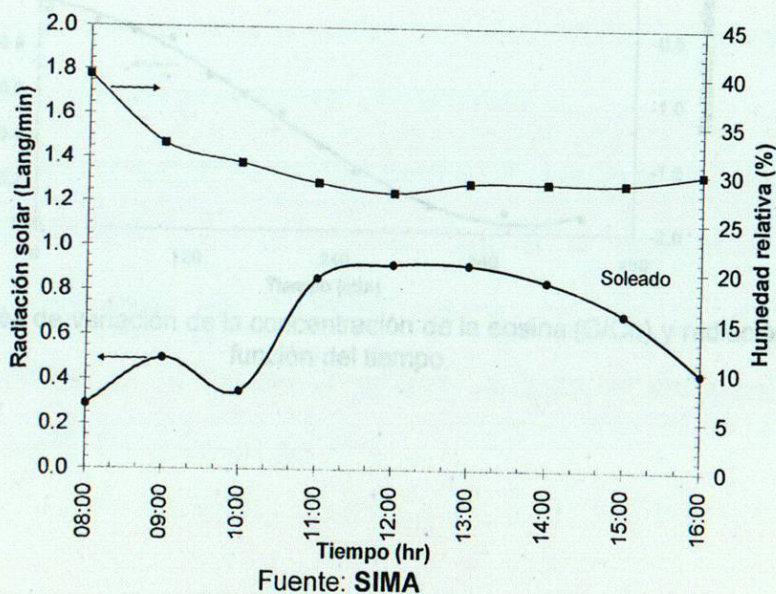


Figura 3.17 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo para el día 01 de octubre de 2008.

En la figura 3.18 se muestra la variación de concentración del colorante y radiación solar en el periodo de tiempo de reacción.

Se observa una disminución de la concentración del colorante en la solución aproximadamente hasta los 180 minutos, y posteriormente se puede apreciar una decoloración gradual hasta un poco más de los 300 minutos y de igual manera, se puede observar que la máxima radiación solar se presentó en ese lapso de tiempo. A partir de ese tiempo, se mantuvo constante hasta el fin de periodo de prueba alcanzando un valor muy cercano a cero, lo que puede significar que el colorante presentó su máxima decoloración.

Teniendo el antecedente de que la descomposición del colorante de la prueba anterior, se completaba a los 320 minutos, se decidió reducir el tiempo de reacción de esta prueba hasta los 440 minutos.

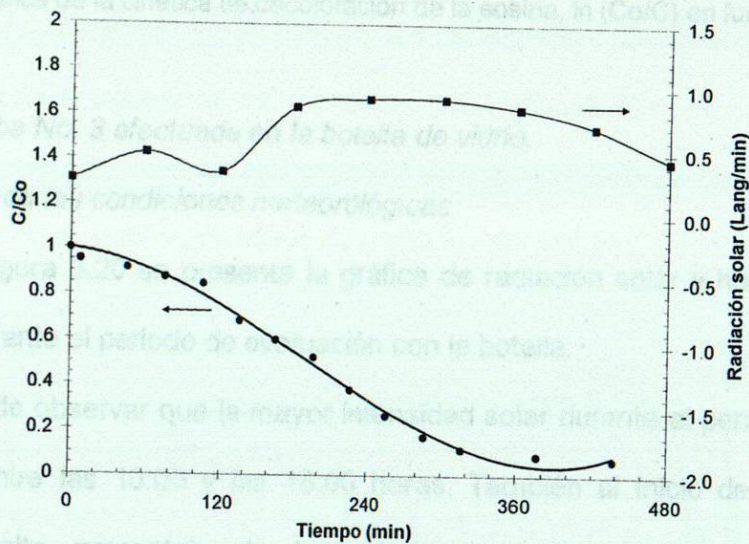


Figura 3.18 Gráfica de variación de la concentración de la eosina (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.19 se presenta la cinética de decoloración de la eosina $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo. En esta gráfica muestra un comportamiento uniforme de decoloración con un comportamiento de pseudo primer orden.

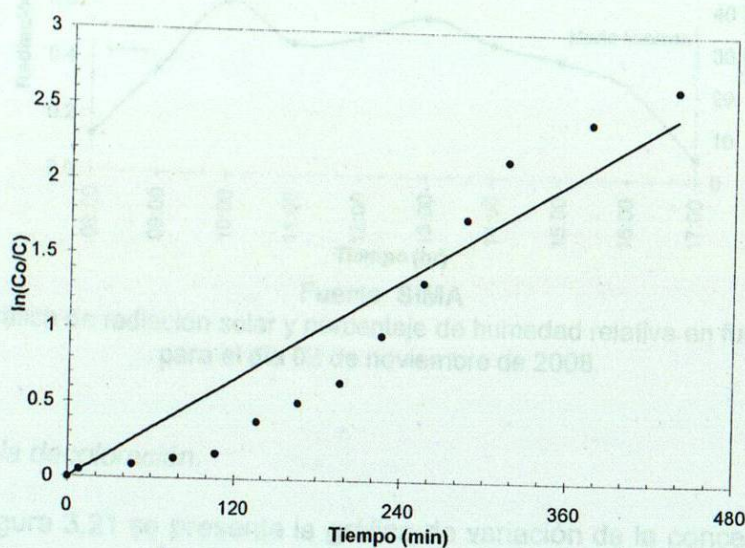


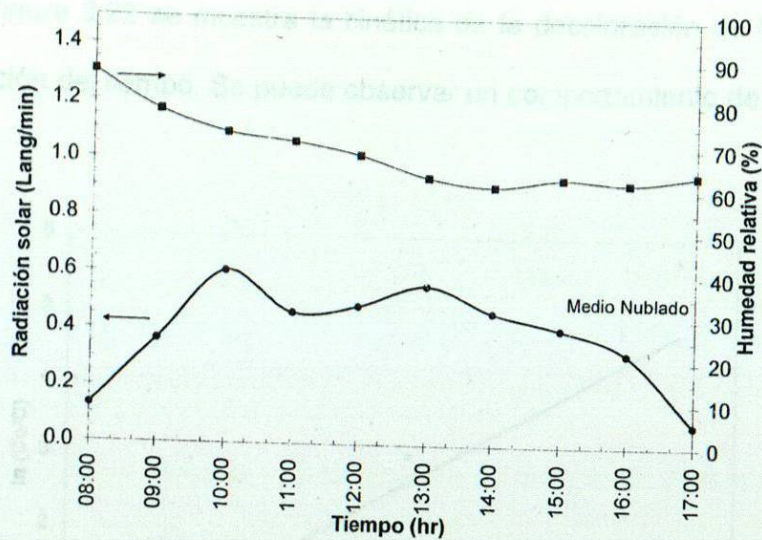
Figura 3.19 Gráfica de la cinética de decoloración de la eosina, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.2.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.20 se presenta la gráfica de radiación solar y humedad relativa presentada durante el periodo de evaluación con la botella.

Se puede observar que la mayor intensidad solar durante el periodo de prueba se presenta entre las 10:00 y las 16:00 horas. También al inicio de la prueba se presenta un alto porcentaje de humedad relativa, el cual va disminuyendo gradualmente durante el fin del periodo de prueba. La humedad presentada durante este periodo de reacción fue alrededor del 75%.



Fuente: SIMA

Figura 3.20 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo para el día 02 de noviembre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.21 se presenta la gráfica de variación de la concentración (C/C_0) del colorante y radiación solar en función del tiempo y en donde se puede observar desde el inicio de la evaluación de la prueba, una variación de la concentración hasta los 280 minutos aproximadamente donde se aprecia que alcanza un valor a cero, es decir, se presenta la decoloración total de la eosina en la botella en 250 min.

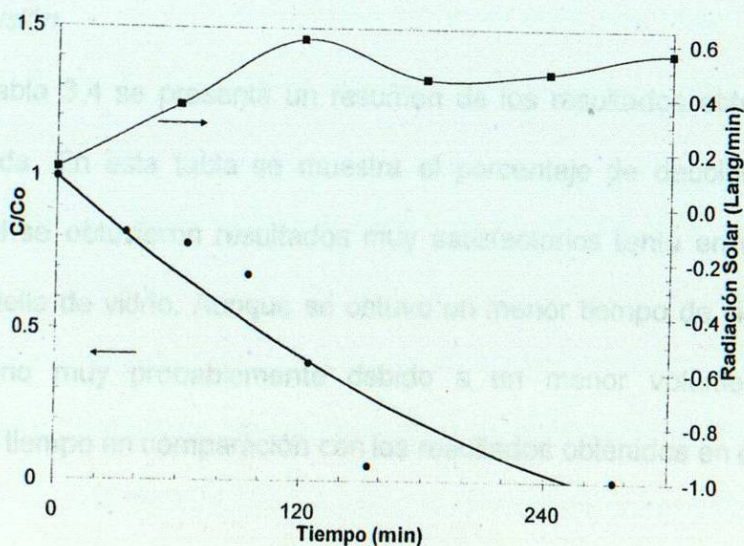


Figura 3.21 Gráfica de la variación de concentración de la eosina en la botella, (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.22 se muestra la cinética de la decoloración de la eosina en la botella en función del tiempo. Se puede observar un comportamiento de pseudo primer orden.

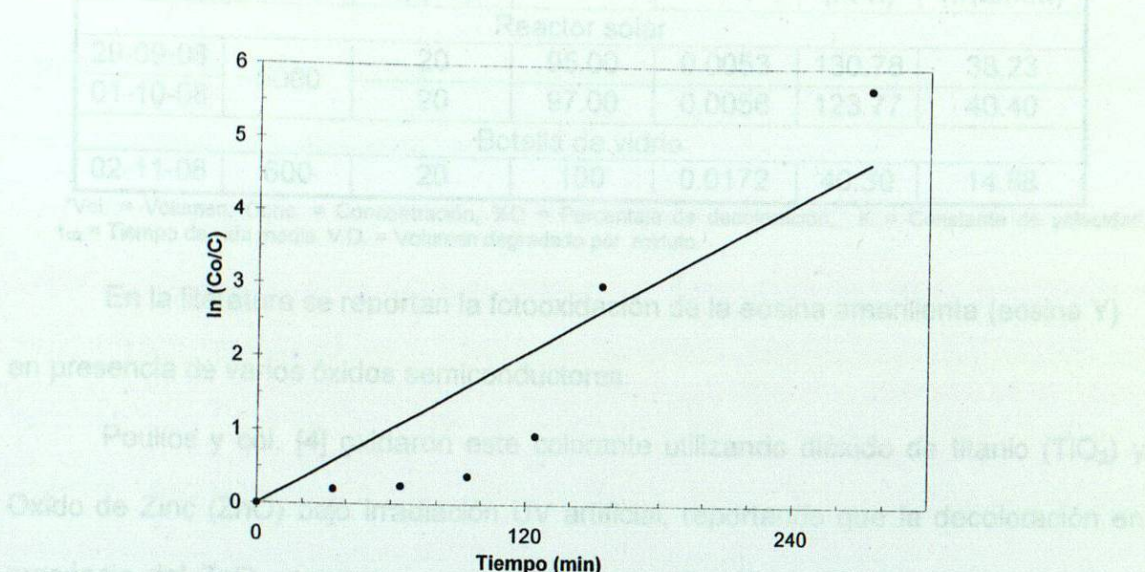


Figura 3.22 Gráfica de la cinética de la concentración de la eosina en la botella, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.

Cabe mencionar que en esta prueba efectuada en la botella de vidrio se puede observar que tuvo una máxima decoloración en menor tiempo de alrededor de los 250 minutos en comparación con las pruebas efectuadas en el reactor solar.

3.5.1.2.4 Discusión.

En la tabla 3.4 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de cada prueba evaluada. En esta tabla se muestra el porcentaje de decoloración de cada prueba, el cual se obtuvieron resultados muy satisfactorios tanto en el reactor solar como en la botella de vidrio. Aunque se obtuvo un menor tiempo de vida media en la botella de vidrio muy probablemente debido a un menor volumen de solución decolorada por tiempo en comparación con los resultados obtenidos en el reactor solar.

Tabla 3.4 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del colorante eosina amarillenta.

Fecha	Vol.* (mL)	Conc.* (ppm)	% D*	K*	t ¹ / ₂ * (min)	V.D.* (mL/min)
Reactor solar						
29-09-08	5000	20	95.00	0.0053	130.78	38.23
01-10-08		20	97.00	0.0056	123.77	40.40
Botella de vidrio						
02-11-08	600	20	100	0.0172	40.30	14.88

*Vol. = Volumen, Conc. = Concentración, %D = Porcentaje de decoloración, K = Constante de velocidad, t_{1/2} = Tiempo de vida media, V.D. = Volumen degradado por minuto.

En la literatura se reportan la fotooxidación de la eosina amarillenta (eosina Y) en presencia de varios óxidos semiconductores.

Poulios y col. [4] oxidaron este colorante utilizando dióxido de titanio (TiO₂) y Óxido de Zinc (ZnO) bajo irradiación UV artificial, reportando que la decoloración en presencia del ZnO es menor que cuando se emplea TiO₂. También reportaron que después de 2 horas de irradiación con luz UV artificial (lámpara de 19 W, hv > 340 nm) sólo se obtiene un 10% de la decoloración por fotólisis. La concentración inicial que emplearon en esa publicación es de 50 ppm, logrando una total decoloración en 60 min con TiO₂ comercial P25. Es conocido que la eosina es un colorante que se adsorbe fuertemente y esta investigación reportan una adsorción de 12 ppm antes de iniciar el proceso fotocatalítico, es decir que realmente la concentración inicial es de 38 ppm, obteniendo de acuerdo a la constante reportada de 0.904 mg L⁻¹ min⁻¹ un volumen de degradación de 11.90 mL/min.

El volumen de decoloración por minuto en el reactor solar es de 40 mL/min partiendo de una concentración de 20 ppm, lo cual comparando con los resultados obtenidos en la investigación de I. Poulios y col. y con concentraciones similares se obtiene un volumen de 20 mL/min en flujo continuo utilizando radiación solar, lo que evidentemente es una ventaja muy importante al emplear el reactor solar. En ese mismo trabajo se logró aumentar la eficiencia de degradación incorporando agua oxigenada (H₂O₂) y peróxido de bisulfato de potasio (K₂S₂O₈) que es un proceso tipo

Fenton lo que les permitió disminuir notablemente el tiempo de vida media aproximadamente un 40%.

Resultados similares reportados para la degradación para la eosina amarillenta bajo irradiación artificial visible, son reportados por Zhang y col. [5] pero resultan menores que los que se reportan con luz UV.

S. Chakrabarti y col. [6] reportaron un estudio similar al anterior empleando el Oxido de Zinc (ZnO). Ellos lograron incrementar el volumen degradado por minuto a 17.39 mL/min que es similar a lo obtenido en este trabajo de tesis con un volumen decolorado de 19.13 mL/min. Este trabajo de investigación concluye que para obtener una mejor eficiencia en el proceso de oxidación es necesario la presencia de burbujeo de aire (11.3 mL/min), además del catalizador y radiación UV artificial.

De lo anterior se puede correlacionar que la ventaja del reactor solar se basa en que es un sistema de flujo continuo con un constante burbujeo de aire ambiente (Ver detalle Cap. 2. fig. 2.2).

D. Chatterjee y col. [7] reportaron en un estudio de degradación del colorante eosina amarillenta mediante adsorción empleando ceniza volante y una lámpara tungsteno de luz visible de 50 W. La composición de la ceniza volante empleada en ese trabajo de investigación es de 58.5% de sílice, 22.7% de alúmina y 5.8% de óxido de fierro y la concentración inicial es de 7 ppm para un volumen de 50 mL. En su estudio mencionan que el colorante no presenta fotólisis con luz visible sin el empleo de la ceniza volante que es utilizado como un catalizador para la degradación de la eosina, hasta que se la adiciona, lo cual obtienen resultados favorables para su investigación resultando un 5.8% de adsorción en la oscuridad y un 21% de degradación con luz visible. Ellos reportan que al emplear la ceniza volante, los óxidos de fierro (FeIII) son los que reaccionan con la eosina generando adsorción en la oscuridad y por tanto la degradación al haber irradiación con la lámpara de luz visible.

Comparando estos resultados con los obtenidos en el reactor solar muestra que es mejor lo reportado en este trabajo de tesis ya que se obtiene un 95% de decoloración y además se emplea luz solar, una fuente de energía más amigable.

En resumen, se pudo observar que el reactor solar presenta mejores resultados o similares a los reportados en los trabajos discutidos anteriormente del colorante eosina amarillenta.

La fotólisis directa en conjunción con el burbujeo de aire ambiente aporta resultados prometedores que hacen de este sistema de flujo continuo una tecnología viable, sin embargo cuando se emplee algún catalizador desarrollado por el grupo de investigación del Departamento de Ecomateriales debe ponerse en especial atención en la cantidad de colorante que puede adsorberse sobre la superficie de éstos ya que podría ser un problema que pudiera afectar la eficiencia de decoloración y el funcionamiento del sistema.

En general, se recomienda el uso de semiconductores que puedan activarse en la región de visible de no muy alta área superficial y que presenten poca adsorción a colorantes recalcitrantes.

3.5.1.3 Rodamina B.

La concentración empleada en cada una de las pruebas del colorante rodamina B fue de 5 ppm para un volumen de 5 L en el reactor solar y para un volumen de 600 mL para la prueba comparativa en la botella de vidrio.

A continuación se describe los resultados obtenidos de las pruebas efectuadas del colorante Rodamina B.

En la figura 3.23 se muestra el espectro UV-visible del colorante. La banda de máxima intensidad se presenta a una longitud de onda de 554 nm, por lo que a partir de este valor se monitoreó la evolución de decoloración de la rodamina. De igual manera se presenta la estructura molecular del colorante de la familia de los xantenos.

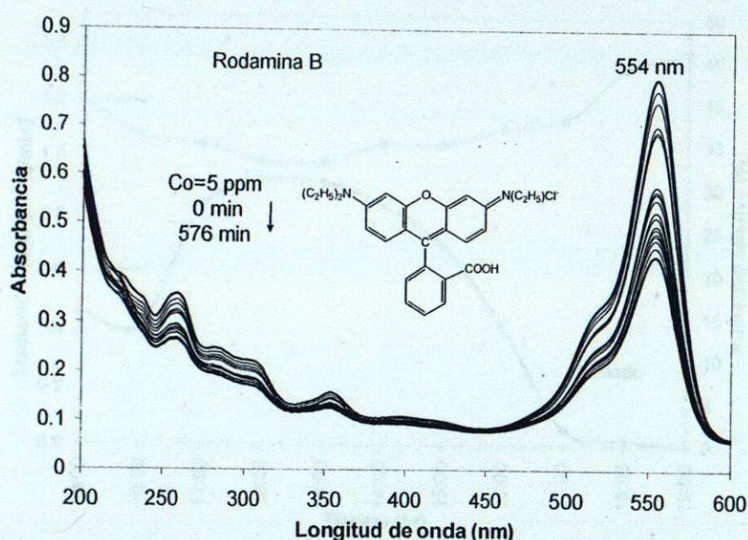


Figura 3.23 Espectro UV-visible del colorante rodamina B.

3.5.1.3.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.24 se muestra la gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa con respecto al periodo de evaluación. En esta gráfica se puede observar que la mayor radiación solar se presenta en el periodo de las 11:00 y 15:00 horas. Además se pudo observar que durante ese lapso de tiempo la menor variación del porcentaje de humedad relativa, fue de un 10% menor a lo reportado y que al final del periodo de prueba se fue intensificando. La humedad relativa presentada durante el periodo de reacción fue de alrededor de un 40% y la máxima presentada de un 45% al finalizar el día.

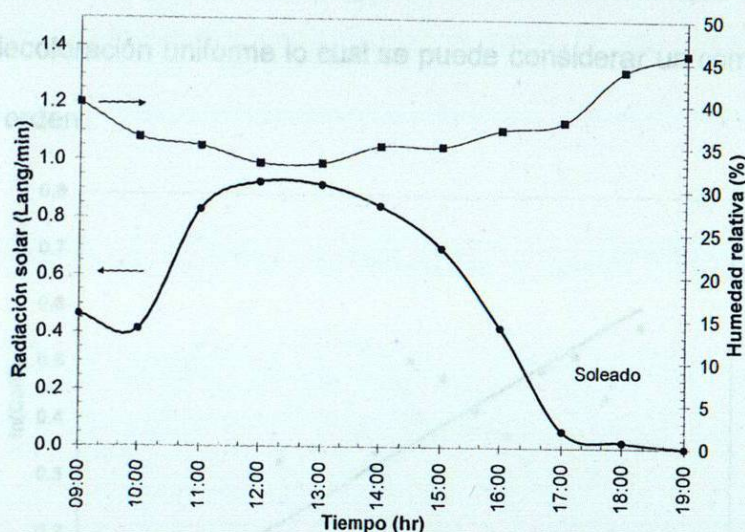


Figura 3.24 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad en función del tiempo del día 02 de octubre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.25 se muestra la variación de la concentración del colorante (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo. Se observa un comportamiento gradual durante el transcurso de los 480 minutos del periodo de reacción, de ahí se mantuvo constante, es decir no hubo cambio en la decoloración de la solución en el resto del tiempo de prueba, obteniendo una máxima decoloración del 42%:

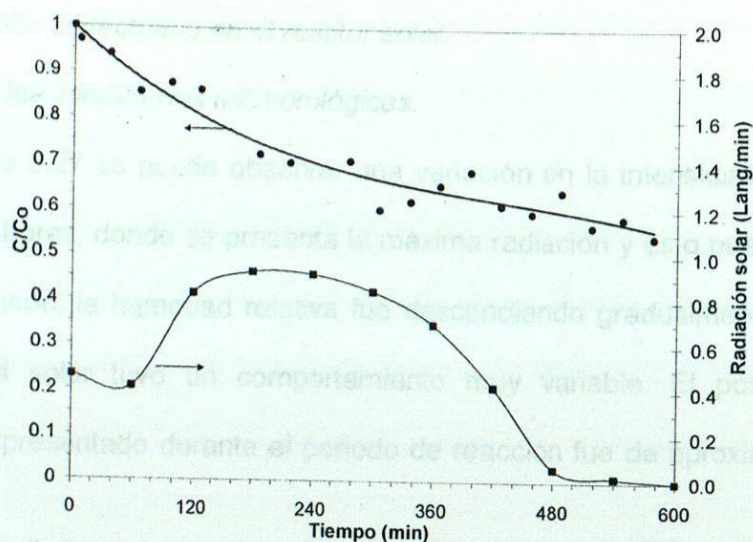


Figura 3.25 Gráfica de la variación de la concentración de la rodamina (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

El comportamiento cinético de la decoloración de la rodamina, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo se presenta en la figura 3.26. Se observa que se obtiene una tendencia de decoloración uniforme lo cual se puede considerar un comportamiento de pseudo primer orden.

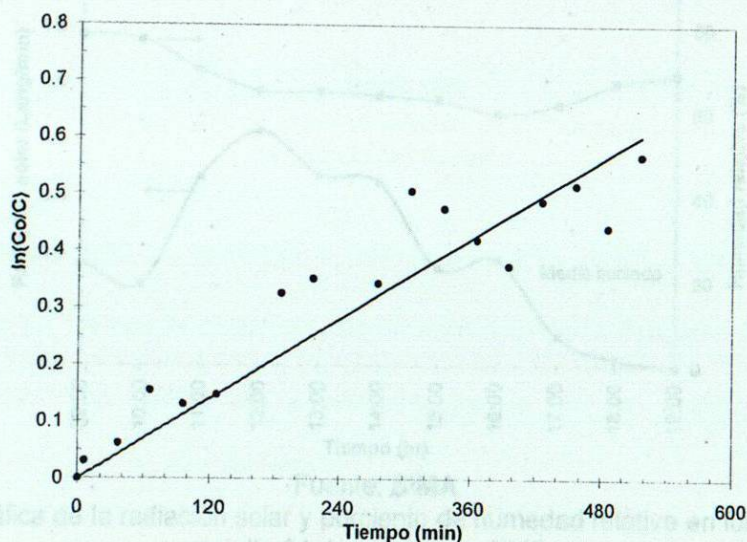


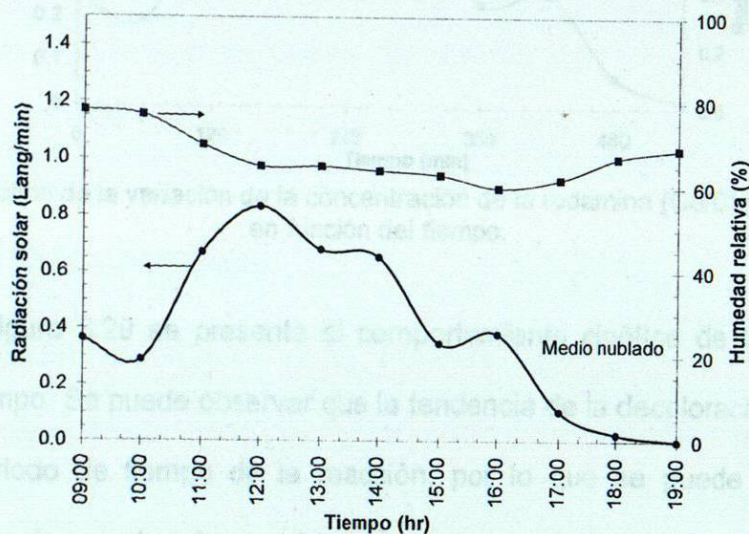
Figura 3.26 Gráfica de la cinética de decoloración de la rodamina, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.3.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.27 se puede observar una variación en la intensidad solar entre las 11:00 y 14:00 horas, donde se presenta la máxima radiación y esto puede deberse a que en ese periodo, la humedad relativa fue descendiendo gradualmente debido a que la intensidad solar tuvo un comportamiento muy variable. El porcentaje de humedad relativa presentado durante el periodo de reacción fue de aproximadamente del 75%.

Se puede observar durante este periodo de prueba, la humedad presentada es más alta con respecto a la prueba anterior, reflejándose durante este día que el tiempo máximo de irradiación sea más corto que lo presentado en la irradiación del día anterior y por tanto se presente variaciones disminuyendo la radiación solar.



Fuente: SIMA

Figura 3.27 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 04 de octubre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.28 se presenta la variación del colorante y radiación solar en función del tiempo. En la gráfica se puede apreciar un comportamiento de decoloración

gradual durante los 520 minutos de reacción, donde se puede observar que se produjo una decoloración muy notable desde el inicio de la prueba hasta los 280 minutos y después se puede ver una menor decoloración lenta que se estabiliza a los 520 minutos, es decir al finalizar la reacción resultando una decoloración del 47%. Por otro lado si se observa el comportamiento de la radiación solar, se puede ver que se produjo mayor radiación durante el periodo de máxima decoloración, es decir a los 280 minutos y que a partir de ese momento hubo una disminución de la radiación solar.

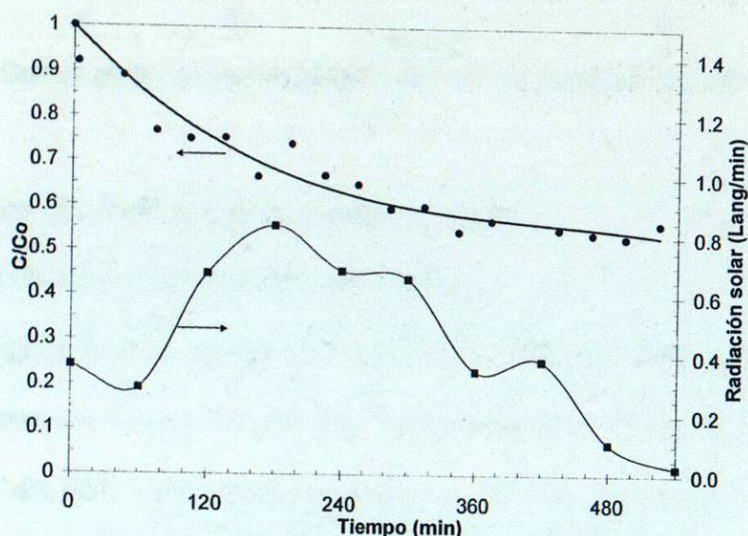


Figura 3.28 Gráfica de la variación de la concentración de la rodamina (Co/C) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.29 se presenta el comportamiento cinético de la rodamina en función del tiempo. Se puede observar que la tendencia de la decoloración es uniforme durante el periodo de tiempo de la reacción, por lo que se puede considerar un comportamiento de pseudo primer orden.

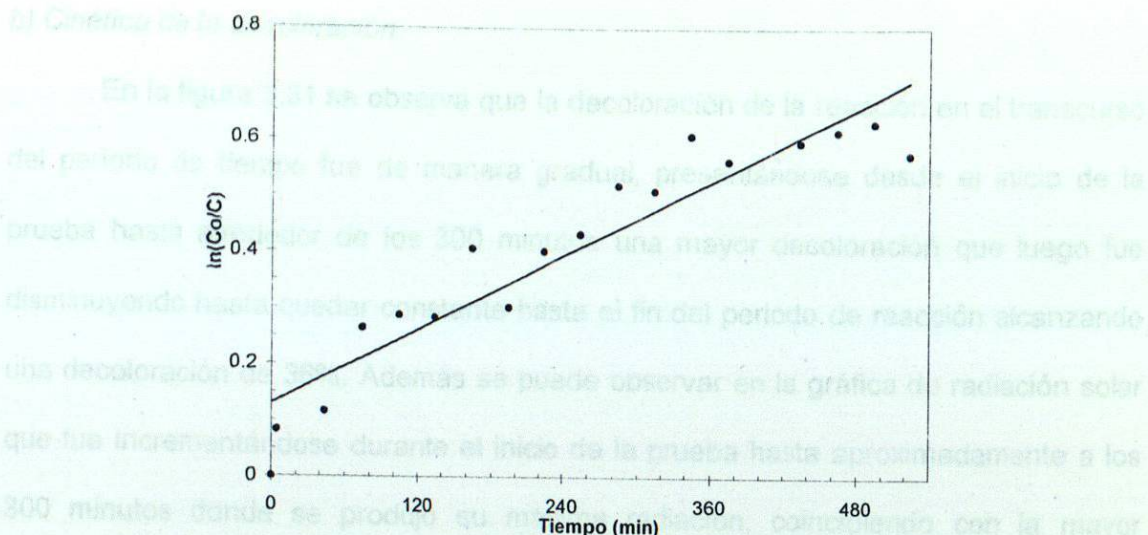
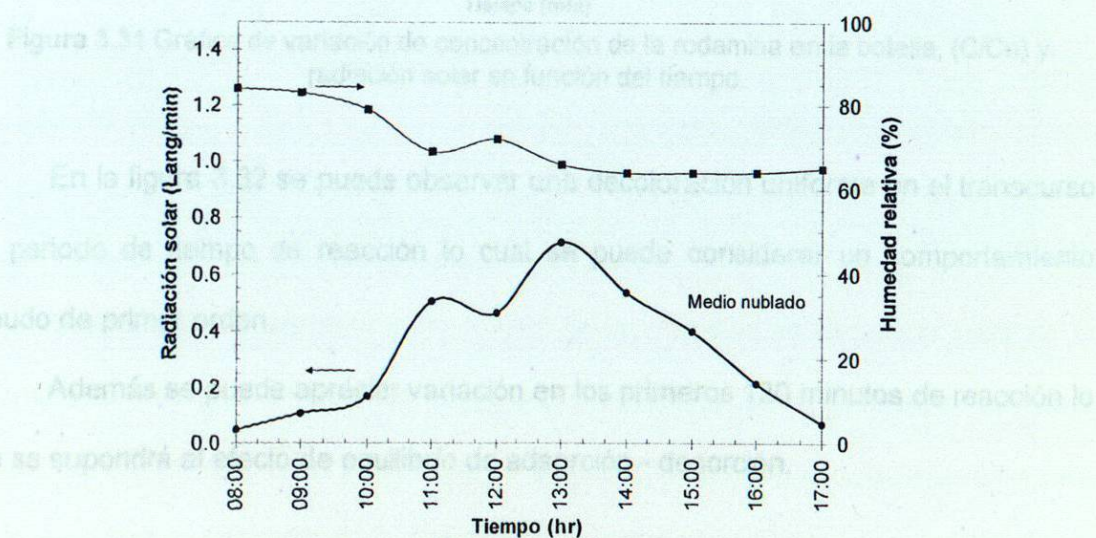


Figura 3.29 Gráfica de la cinética de decoloración de la rodamina, $\ln(Co/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.3.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.30 se presenta la gráfica de radiación solar y el porcentaje de humedad relativa en función del tiempo. Se observa al inicio de la prueba una alta humedad casi del 85% que fue disminuyendo a un 20%. Esto pudo influir en que el tiempo de la intensidad máxima solar fuera menos prolongado durante el periodo de la reacción entre 12:00 y 14:00 horas.



Fuente: SIMA

Figura 3.30 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 03 de noviembre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.31 se observa que la decoloración de la reacción en el transcurso del periodo de tiempo fue de manera gradual, presentándose desde el inicio de la prueba hasta alrededor de los 300 minutos una mayor decoloración que luego fue disminuyendo hasta quedar constante hasta el fin del periodo de reacción alcanzando una decoloración de 36%. Además se puede observar en la gráfica de radiación solar que fue incrementándose durante el inicio de la prueba hasta aproximadamente a los 300 minutos donde se produjo su máxima radiación, coincidiendo con la mayor decoloración presentada durante el periodo de prueba.

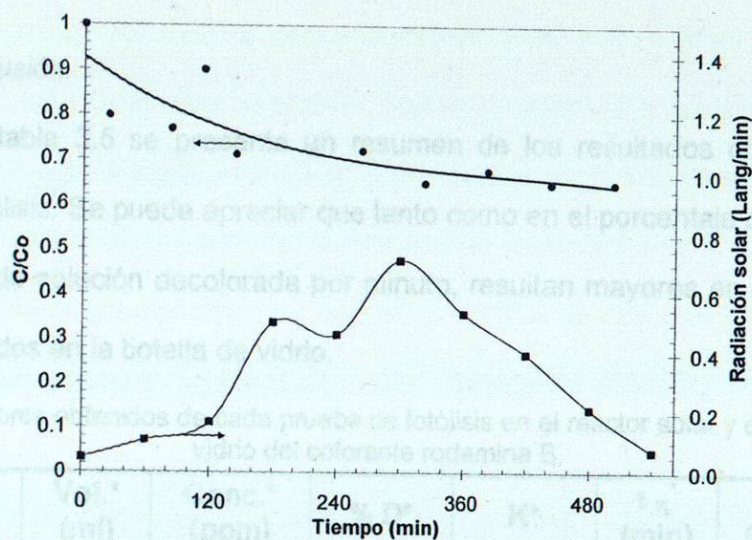


Figura 3.31 Gráfica de variación de concentración de la rodamina en la botella, (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.32 se puede observar una decoloración uniforme en el transcurso del periodo de tiempo de reacción lo cual se puede considerar un comportamiento pseudo de primer orden.

Además se puede apreciar variación en los primeros 120 minutos de reacción lo que se supondrá al efecto de equilibrio de adsorción - desorción.

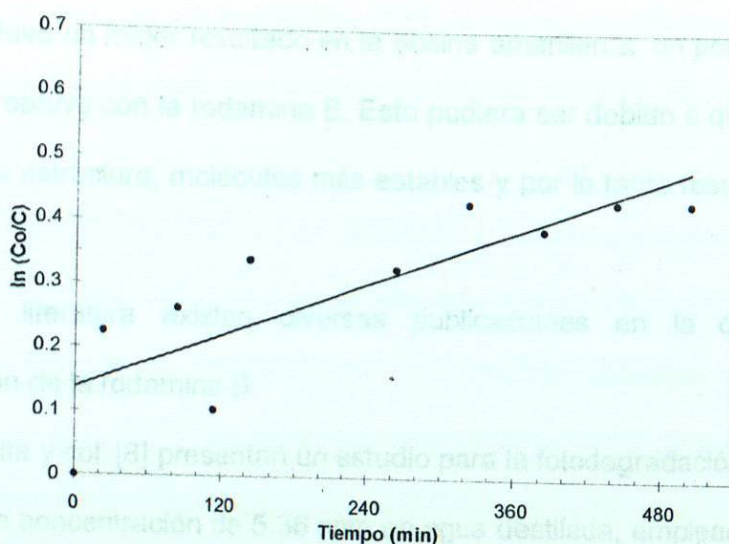


Figura 3.32 Gráfica de la cinética de decoloración de la rodamina en la botella, $\ln(Co/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.3.4 Discusión.

En la tabla 3.5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de las prueba de fotólisis. Se puede apreciar que tanto como en el porcentaje de decoloración y el volumen de solución decolorada por minuto, resultan mayores en el reactor solar que los obtenidos en la botella de vidrio.

Tabla 3.5 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del colorante rodamina B.

Fecha	Vol.* (ml)	Conc.* (ppm)	% D*	K*	t _{1/2} * (min)	V.D.* (ml/min)
Reactor solar						
02-10-08	5000	5	44.00	0.0012	577.62	8.66
04-10-08		5	44.00	0.0011	630.13	7.94
Botella de vidrio						
03-11-08	600	5	36.00	0.0007	990.21	0.61

*Vol. = Volumen, Conc. = Concentración, %D = Porcentaje de decoloración, K = Constante de velocidad, $t_{1/2}$ = Tiempo de vida media, V.D. = Volumen degradado por minuto.

Una cuestión importante a mencionar de las pruebas en el reactor solar de la rodamina B y eosina amarillenta, obteniendo resultados de decoloración de estos contaminantes de aproximadamente un 45% y un 94% en promedio respectivamente y en la que ambos contaminantes presentaron su banda máxima de absorción en la región visible del espectro con la que se fue monitoreando su decoloración, se puede

ver que se obtuvo un mejor resultado en la eosina amarillenta, un poco más del doble que lo que se obtuvo con la rodamina B. Esto pudiera ser debido a que la rodamina B presenta en su estructura, moléculas más estables y por lo tanto resulte más difícil su decoloración.

En la literatura existen diversas publicaciones en la que reportan la descomposición de la rodamina B.

M. Makita y col. [8] presentan un estudio para la fotodegradación de la rodamina B a partir de una concentración de 5.36 ppm en agua destilada, empleando una lámpara halógena de irradiación UV de 150 W y titanio comercial como catalizador. Estos autores obtienen un volumen de degradación de 15.6 mL/min a un tiempo de vida media de 6.41 min. Este valor comparado con el volumen obtenido en el reactor solar desarrollado en este trabajo de tesis de 8.66 mL/min a un tiempo de vida media de 577.62 min, resulta mayor, casi el doble que lo obtenido por el sistema de flujo continuo. Posteriormente realizan un estudio con agua de mar real y artificial, lo cual encontraron que los iones metálicos Na^+ y Mg^{2+} mejoran la actividad en la decoloración de la rodamina B.

G. Liu y col. [9] reporta un estudio de degradación del colorante rodamina B empleando un fotocatalizador TiO_2 dopado con Zn y una lámpara mercurio UV de alta presión de 300 W a partir de una concentración de 120 ppm, utilizando un reactor cilíndrico y un volumen de 300 mL. Estos autores obtienen resultados de un 46% de degradación de la rodamina B con luz UV en 60 min y una completa degradación en 50 min cuando fue agregado el fotocatalizador, obteniendo un tiempo de vida media de 5.77 min que equivale un volumen de 52 mL/min. Con referencia al reactor solar del presente trabajo de tesis y en comparativa a lo que reportan estos autores se obtuvieron resultados muy bajos, obteniendo un volumen de 8.66 mL/min a un tiempo de vida media mayor de 577.62 min a una concentración baja de 5 ppm.

En conclusión, el fotocatalizador TiO_2 dopado con Zn mejora la eficiencia fotocatalítica para la degradación de la rodamina B, es decir se obtienen un mejor resultado que el TiO_2 sin dopamiento como lo que reporta M. Makita y col.

Es importante mencionar con respecto a lo que reportan las referencias anteriores mencionadas que para obtener una degradación eficiente de la rodamina B, requieren el empleo de un fotocatalizador y luz artificial, mientras que en el reactor solar desarrollado en este trabajo de tesis se emplea una fuente de luz natural, es decir luz solar, lo cual se espera para las evaluaciones futuras en el sistema de flujo continuo y empleando un catalizador eficiente pueda mejorar los resultados obtenidos de las publicaciones anteriores.

D.S. Kim y col. [10] presentan un estudio de la decoloración de la rodamina B en un reactor tipo Batch en agitación mecánica empleando dióxido de titanio (TiO_2) en suspensión e inmovilizado en hexaedros de silicón. Los resultados reportados por estos autores muestran la obtención de un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 12.14 mL/min que equivale un volumen de decoloración de 82.37 mL/min con TiO_2 inmovilizado y en suspensión obtienen $t_{1/2}$ de 18.05 min que equivale un volumen de 55.40 mL/min. Ellos mencionan que obtienen una mejor decoloración con TiO_2 inmovilizado en un material inerte como es el silicón. De igual manera reportan que la pérdida de intensidad en el reactor es menor cuando la titania está inmovilizada que cuando se encuentra en suspensión. Además los autores concluyen que el empleo de TiO_2 inmovilizado en silicón evita que formen capas delgadas sobre el tubo protector de la lámpara lo que conllevaría a disminuir la eficiencia.

En un estudio reciente de D.S. Kim y col. [11] emplean el mismo reactor de referencia anterior acoplado a un biorreactor de películas delgadas obteniendo que en 100 min logran decolorar totalmente la rodamina B. También en su estudio utilizaron agua oxigenada y sulfato de hierro para obtener un proceso foto Fenton, alcanzando

mejores resultados por este proceso, secundado por la combinación UV–titania–agua oxigenada, después por UV–titania y por último UV–agua oxigenada.

Existen diversos trabajos que estudian la decoloración de la rodamina B empleando diversos semiconductores desde el TiO_2 hasta materiales tipo perovskitas o aurivillius.

Tal es el caso de A. Martínez y col. [12] que presentan un estudio en la que sintetizan nanopartículas de Bi_2MoO_6 de estructura tipo aurivillius para una evaluación fotocatalítica en la degradación de la rodamina B, empleando un reactor fotoquímico y una lámpara xenon de irradiación visible y un volumen de 220 mL. Ellos obtienen un $t_{1/2}$ de 31.6 min que equivalen un volumen de 6.96 mL/min a una concentración de 5 ppm, la cual resulta un valor muy similar a lo obtenido en el reactor solar donde se logra decolorar un volumen de 8.66 mL/min en un $t_{1/2}$ de 577.62 min.

Además otro estudio de A. Martínez y col. [13] reportaron la degradación de la rodamina B con nanopartículas de $\alpha - \text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a una concentración de 5 ppm en un volumen de 220 mL empleando el mismo reactor de su estudio anterior. En este estudio ellos obtienen un grado de mineralización del 56% después de 100 h de irradiación obteniendo un $t_{1/2}$ de 51 min que equivale un volumen de 4.31 mL/min, lo cual comparando con los resultados obtenidos en el reactor solar se obtienen un volumen mayor de 8.66 mL/min a un $t_{1/2}$ de 577.62 min en un periodo de casi 10 horas.

Durante los experimentos efectuados en el reactor solar de este proyecto de tesis, se presentó que la rodamina B se absorbía fuertemente sobre el interior de las mangueras plásticas y ligeramente sobre las paredes internas del reactor. En la literatura mencionan que la rodamina B se absorbe y adsorbe fuertemente en la superficie del catalizador. Este tipo de absorción se disminuye notablemente cuando se acidifica la suspensión [14-17].

Para en el caso del sistema desarrollado en el presente trabajo una recomendación a la solución de este problema sería cambiar el tipo de tubería plástica por tubería metálica o bien realizar pruebas con soluciones de colorante ácido.

La gran mayoría de las investigaciones utilizan irradiaciones artificiales de luz UV y trabajan a un pH inferior a 4 para disminuir la adsorción de este colorante.

Para poder emplear este tipo de colorante en futuras evaluaciones se tendría que adecuar el tipo de material de la tubería.

Además se efectuaron experimentos con un colorante que presenta una absorción mucho mayor a la rodamina B, el cristal violeta, este colorante confirmó que se necesitaría modificar el tipo de material plástico empleado, por lo que se recomienda emplear colorantes de baja absorción en el reactor diseñado en la presente tesis.

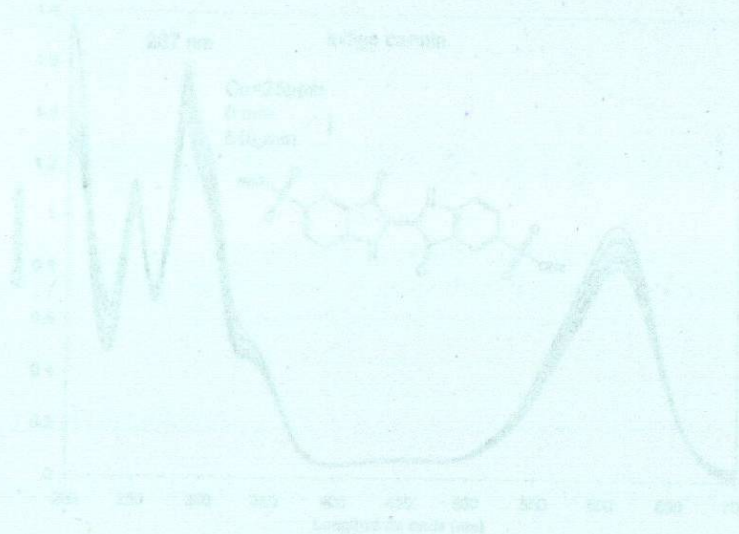


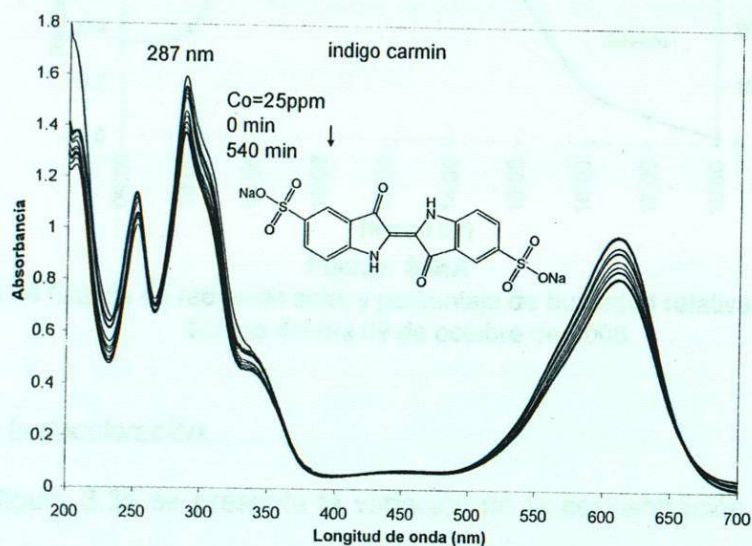
Figura 3.33 Gráfica del espectro UV-visible del colorante indigo carmin.

3.5.1.4 Indigo Carmin.

La concentración empleada para cada prueba del colorante indigo carmin fue de 25 ppm para un volumen de 5 L en el reactor solar y para un volumen de 600 mL para la prueba comparativa en la botella de vidrio.

A continuación se describe los resultados obtenidos de las pruebas realizadas del colorante indigo carmin:

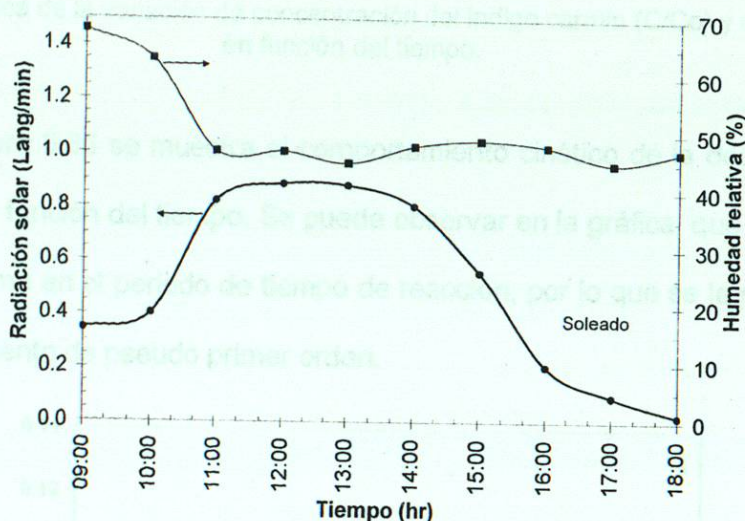
En la figura 3.33 se muestra el espectro UV-visible del indigo carmin y en donde se puede observar que la máxima intensidad del espectro se presenta a una longitud de onda de 287 nm. Además se aprecia la evolución de la disminución de las bandas de absorción en función del tiempo de reacción. También se presenta la estructura molecular del colorante de la familia fluorona natural. La máxima absorbancia la presenta en la región del UV.



3.5.1.4.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.34 se muestra la radiación solar y humedad relativa presentada durante el día de prueba. Se observa una mayor humedad al inicio de la prueba de reacción y se fue disminuyendo entre las 11:00 y 13:00 horas donde se fue intensificando la radiación solar, después prácticamente permaneció constante aproximadamente a un 50%, disminuyendo la radiación solar hasta el fin de la prueba.



Fuente: SIMA

Figura 3.34 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 09 de octubre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.35 se presenta la variación de la concentración del colorante y radiación solar en función del tiempo. Se observa una decoloración gradual durante todo el periodo de la prueba. La decoloración total fue de un 10%.

También se puede observar la presencia del efecto de adsorción - desorción del indigo carmin durante los 120 minutos de la reacción.

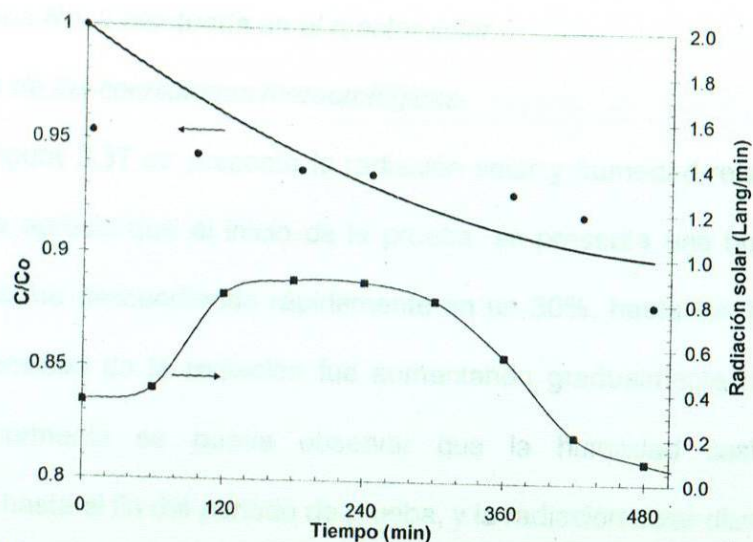


Figura 3.35 Gráfica de la variación de concentración del indigo carmin (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.36 se muestra el comportamiento cinético de la decoloración del indigo carmin en función del tiempo. Se puede observar en la gráfica, que presenta una tendencia uniforme en el periodo de tiempo de reacción, por lo que se le puede atribuir a un comportamiento de pseudo primer orden.

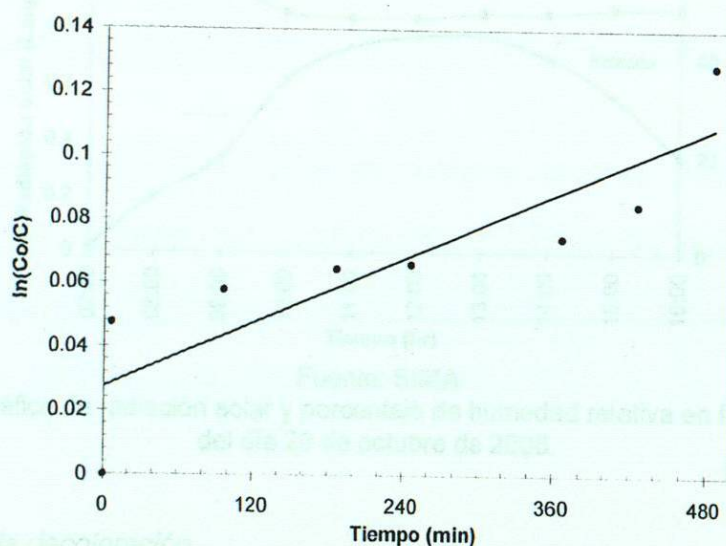


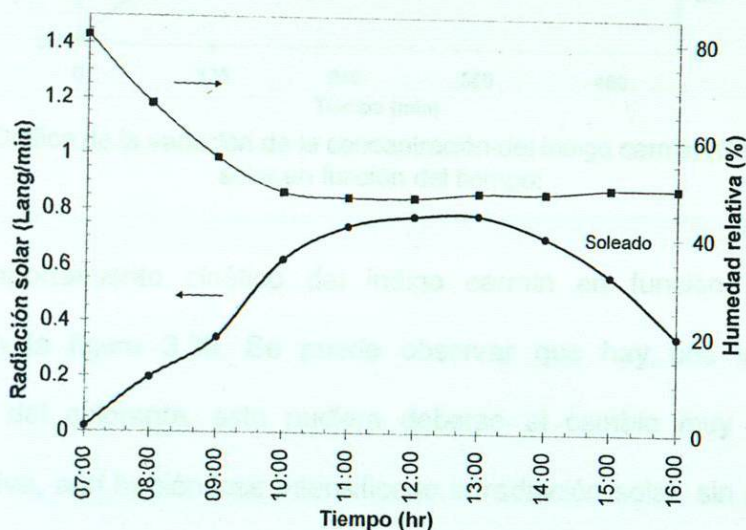
Figura 3.36 Gráfica de la cinética de decoloración del indigo carmin, $\ln (C_0/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.4.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.37 se presenta la radiación solar y humedad relativa en función del tiempo. Se aprecia que al inicio de la prueba, se presenta una humedad relativa muy alta y que fue descendiendo rápidamente en un 30%, hasta las 10:00 horas, en cambio la intensidad de la radiación fue aumentando gradualmente hasta las 13:00 horas, posteriormente se puede observar que la humedad casi se mantuvo prácticamente hasta el fin del periodo de prueba, y la radiación solar disminuye.

Además se puede observar que las condiciones de humedad y radiación solar presentadas en esta prueba resultan muy similares a las condiciones presentadas en la prueba anterior.



Fuente: SIMA

Figura 3.37 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 29 de octubre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.38 se presenta la variación de la concentración del colorante y radiación solar en función del tiempo. Se puede observar una decoloración de manera muy gradual, en casi todo el periodo de prueba, hasta los 460 minutos, se puede ver

además que la radiación se fue intensificando gradualmente a ese mismo periodo reflejándose en la decoloración del indigo carmin, después se estabilizó la reacción a los 480 minutos hasta los 520 minutos indicando el fin del periodo, además se observa en la gráfica que la radiación solar va disminuyendo. La decoloración total obtenida fue de un 11.3%, similar a lo obtenido en la prueba anterior

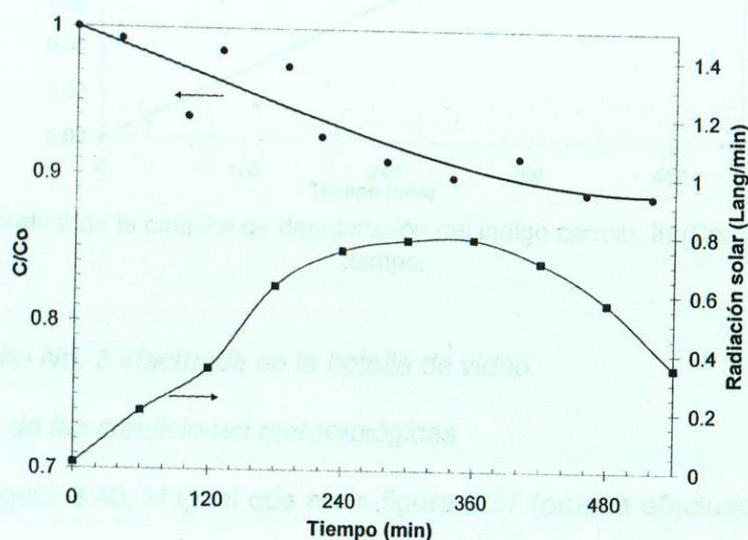


Figura 3.38 Gráfica de la variación de la concentración del indigo carmin (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.

El comportamiento cinético del indigo carmin en función del tiempo es presentada en la figura 3.39. Se puede observar que hay una variación en la concentración del colorante, esto pudiera deberse al cambio muy variante de la humedad relativa, aún habiéndose intensificado la radiación solar, sin embargo, se le puede atribuir a una cinética de pseudo primer orden.

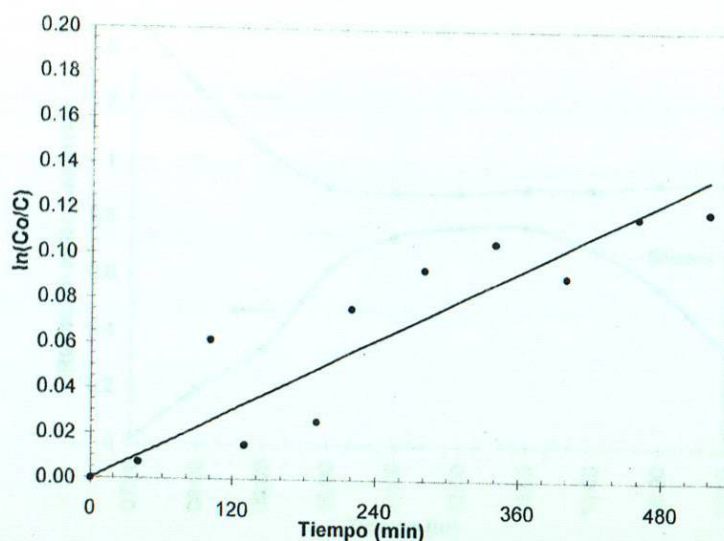


Figura 3.39 Gráfica de la cinética de decoloración del indigo carmin, $\ln(Co/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.4.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.40, al igual que en la figura 3.37 (prueba efectuada el mismo día que la prueba no. 2), se puede observar que al inicio de la prueba, se presenta una humedad relativa muy alta y que fue descendiendo rápidamente en un 30%, hasta las 10:00 horas, en cambio la intensidad de la radiación fue aumentando gradualmente hasta las 13:00 horas, posteriormente se puede observar que la humedad casi se mantuvo prácticamente hasta el fin del periodo de prueba, y la radiación solar disminuye.

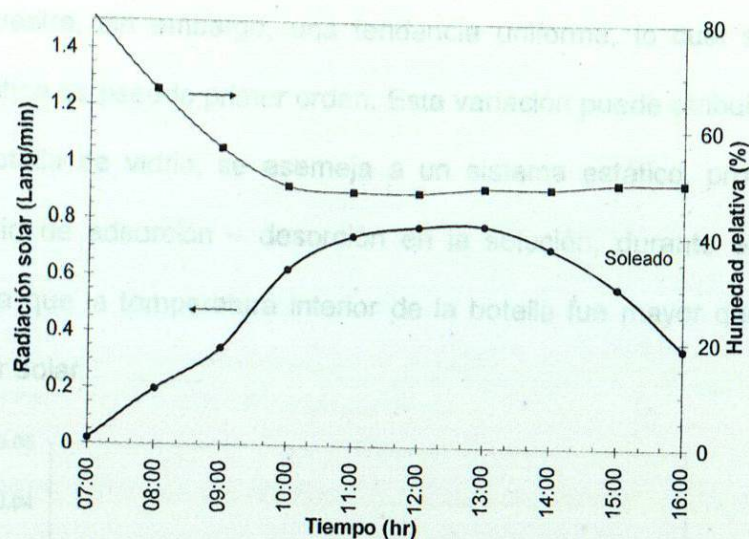


Figura 3.40 Gráfica de radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 29 de octubre de 2008.

b) Cinética de la decoloración.

En la figura 3.41 se muestra la variación de la concentración del colorante y radiación solar en función del tiempo. Se observa una decoloración muy lenta durante en todo el tiempo de reacción, con un porcentaje muy bajo de decoloración de 6.1%.

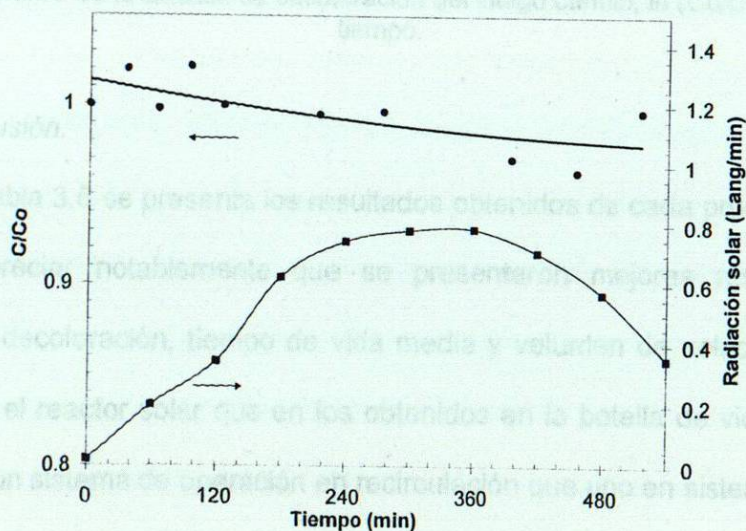


Figura 3.41 Gráfica de la variación de concentración del indigo carmin en la botella, (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.42 se muestra la cinética de decoloración en la botella de vidrio del colorante en función del tiempo. Se puede observar un comportamiento muy

variable, pero muestra, sin embargo, una tendencia uniforme, lo cual se le puede atribuir a una cinética de pseudo primer orden. Esta variación puede atribuirse a que la reacción de la botella de vidrio, se asemeja a un sistema estático, produciendo el efecto de equilibrio de adsorción – desorción en la solución, durante el tiempo de reacción aunado a que la temperatura interior de la botella fue mayor que en la que presentó el reactor solar.

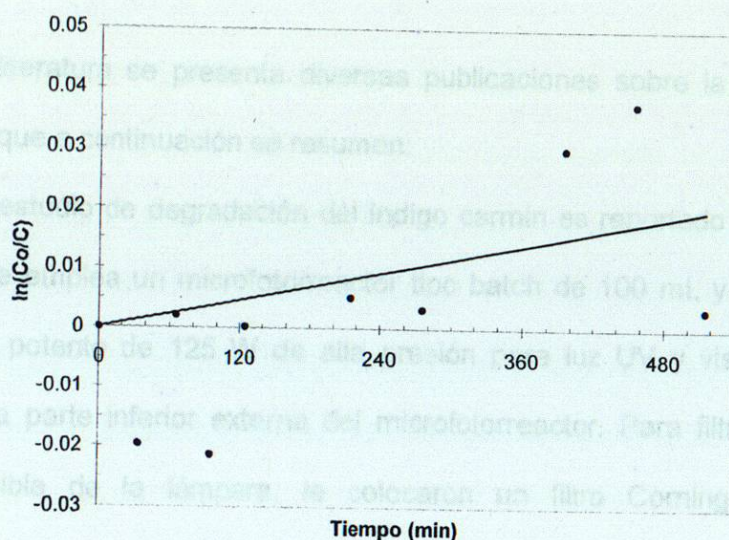


Figura 3.42 Gráfica de la cinética de decoloración del indigo carmin, $\ln(Co/C)$ en función del tiempo.

3.5.1.4.4 Discusión.

En la tabla 3.6 se presenta los resultados obtenidos de cada prueba de fotólisis. Se puede apreciar notablemente que se presentaron mejores resultados en el porcentaje de decoloración, tiempo de vida media y volumen de solución decolorada por minuto en el reactor solar que en los obtenidos en la botella de vidrio, resultando más atractivo un sistema de operación en recirculación que uno en sistema estático.

Tabla 3.6 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del colorante indigo carmin.

Fecha	Vol.* (mL)	Conc.* (ppm)	% D*	K*	t _½ * (min)	V.D.* (mL/min)
Reactor solar						
09-10-08	5000	25	10.00	0.0002	3465.74	1.44
29-10-08		25	11.30	0.0003	2310.50	2.16
Botella de vidrio						
29-10-08	600	25	6.1	0.00004	17328.68	0.035

*Vol. = Volumen, Conc. = Concentración, %D = Porcentaje de decoloración, K = Constante de velocidad, $t_{1/2}$ = Tiempo de vida media, V.D. = Volumen degradado por minuto.

En la literatura se presenta diversas publicaciones sobre la degradación del indigo carmin que a continuación se resumen:

En un estudio de degradación del indigo carmin es reportado por M. Vautier y col. [18] donde emplea un microfotorreactor tipo batch de 100 mL y una lámpara de mercurio muy potente de 125 W de alta presión para luz UV y visible, la cual fue colocada en la parte inferior externa del microfotorreactor. Para filtrar solamente la irradiación visible de la lámpara, le colocaron un filtro Corning 3-71. Para la degradación fotocatalítica del indigo carmin emplearon como catalizador titania comercial P25 (TiO_2). Estos autores reportan que logran degradar casi totalmente el indigo carmin a un 98.58% utilizando luz UV, donde la concentración inicial de 29 ppm fue degradada a un 0.41 ppm. Concluyeron que además de remover el color del indigo carmin, simultáneamente logran por medio de la fotocatálisis oxidar el colorante con una mineralización casi completa de los heteroátomos del carbono, nitrógeno y sulfuro a compuestos inocuos. De esta misma autoría, reportan una decoloración del indigo carmin mediante la luz visible y catalizador, durante un periodo de 16 horas, resultando un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 86.64 min y un volumen decolorado de 1.15 mL/min. Ellos mencionan que al realizar un análisis de carbono orgánico total (COT) y no encontrar productos intermediarios concluyen que no hubo mineralización, es decir una degradación sino solamente una decoloración, o sea remoción de color.

Por lo tanto, en comparación a los resultados obtenidos en el reactor solar de este trabajo de tesis, con lo que reporta M. Vautier y col., teniendo concentraciones similares, lo cual se obtiene en el reactor un $t_{1/2}$ de 2310.5 min que equivale un volumen de 2.16 mL/min, lo cual resulta mayor a lo que obtienen los autores.

En conclusión se puede decir que el indigo carmin es en conjunto muy estable para poder ser decolorado por irradiación solar posiblemente presente heteroátomos de nitrógeno y sulfuro.

A.K. Subramani y col. [19] presentaron un estudio de degradación fotocatalítica del indigo carmin empleando TiO_2 impregnado sobre carbón activado (AC) como catalizador y utilizando para su irradiación una fuente de luz UV de 8W que fue colocada dentro de una cubeta para un volumen de 50 mL y en la que se mantenía dentro de una cámara cerrada. Ellos obtienen resultados finales de 0.003 ppm de colorante por mL de solución. Además reportan una comparativa entre el TiO_2 : AC y TiO_2 y concluyeron que el TiO_2 : AC puede ser una alternativa para la degradación del indigo carmin ya que logran una degradación del 91.06%. Por tanto, en los resultados del reactor solar de este proyecto de tesis se obtiene un valor final de 0.000452 ppm de colorante por mL de solución, lo que indica que es menor a lo obtenido por los autores.

Una de las desventajas de estos catalizadores es que a concentraciones iniciales, el colorante tiende a ser adsorbido sobre el carbón activado dificultando su decoloración o mineralización, sin embargo, puede ser una buena opción cuando se utilizan las proporciones adecuadas.

Otro estudio de decoloración del indigo carmin es reportado por H. Alsbury y col. [20] en la que realiza una evaluación fotocatalítica empleando TiO_2 impregnado sobre tubos de vidrio de 12 mm de longitud, utilizando para ello una técnica que consiste en rotar el tubo de vidrio con un motor para recubrirlo del catalizador a la vez que se irradiaba mediante una lámpara UV de 18W para un volumen de 60 mL, dentro

de un caja. Estos autores obtuvieron una decoloración de 0.05 mL/min y un $t_{1/2}$ de 1110.81min. En tanto, en el reactor solar del presente trabajo se obtiene un $t_{1/2}$ de 2310.5 min que equivale un volumen de 2.14 mL/min lo que resulta mayor a lo obtenido por los autores.

Este trabajo reportado por H. Alsbury y col., presenta la utilidad de emplear recubrimientos o películas delgadas en tubos de vidrio para fijar el fotocatalizador. Esto puede ser una alternativa para en un futuro probarse en el reactor solar.

Uno de los objetivos principales de este trabajo de tesis es la decoloración del contaminante orgánico empleando irradiación solar sin el empleo del catalizador (fotólisis) y para su monitoreo se aplicó la técnica de espectroscopía UV-visible, sin embargo, es importante mencionar que para realmente saber si se produce degradación o decoloración en la estructura molecular del contaminante, es conveniente emplear otras técnicas de análisis, además de la mencionada, tal como carbono orgánico total (COT) e infrarrojo identificando por medio de productos intermediarios la descomposición del contaminante. Por lo tanto es recomendable para las futuras pruebas efectuadas en el reactor solar hacer evaluaciones más específicas utilizando técnicas más apropiadas.

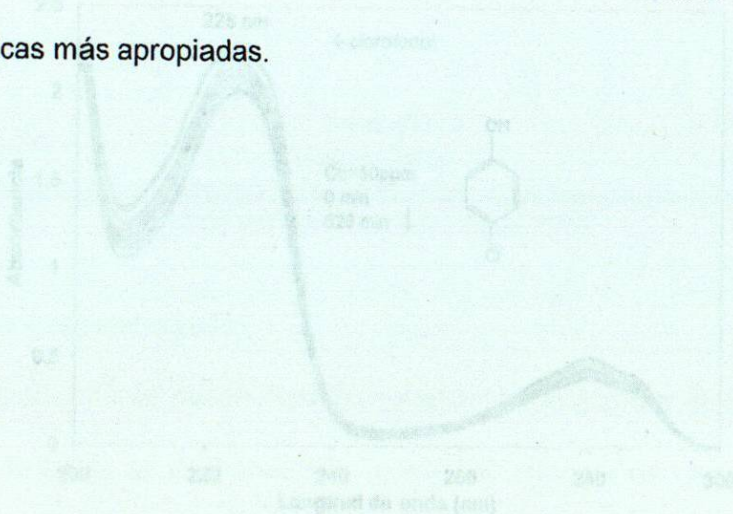


Figura 3.43 Espectro UV - visible del herbicida 4-clorofenol

3.5.2 Herbicidas

3.5.2.1 Tetra-clorofenol.

La concentración empleada para cada prueba de 4-clorofenol fue de 50 ppm para un volumen de 5 L en el reactor solar y para un volumen de 600 mL para la prueba comparativa en la botella de vidrio.

A continuación se describe los resultados obtenidos de las pruebas realizadas del contaminante 4-clorofenol:

En la figura 3.43, se muestra el espectro UV–visible de 4-clorofenol. La banda más intensa aparece a 225 nm, la cual es la longitud de onda máxima con la que se va a monitorear la evolución de descomposición del clorofenol. De igual manera, se presenta la estructura molecular del 4-clorofenol.

Se observa, claramente, una disminución de la intensidad de las bandas del espectro en función del tiempo de irradiación solar. Es evidente que la molécula se va descomponiendo en moléculas más pequeñas disminuyendo la intensidad de la banda máxima (parte cromófora).

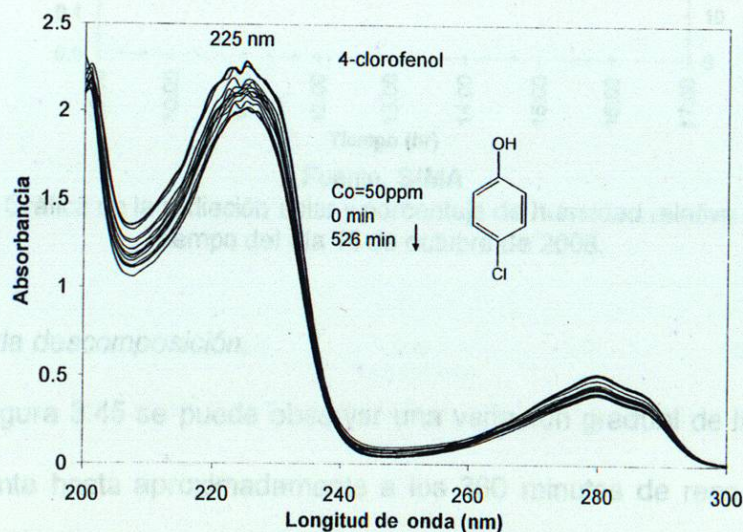
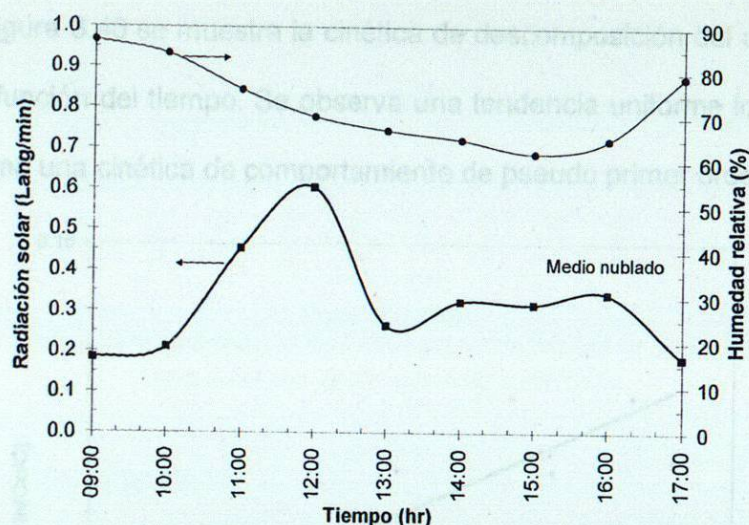


Figura 3.43 Espectro UV – visible del herbicida 4-clorofenol.

3.5.2.1.1 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la Figura 3.44 se observa en las primeras horas de reacción, una humedad relativa alta que fue disminuyendo gradualmente a medida que se fue intensificando la radiación solar, hasta las 12:00 horas. Además, se observa, durante el resto del periodo de reacción una notable disminución de la radiación solar, aún presentándose que la humedad constantemente iba descendiendo, esto puede ser debido a que las condiciones meteorológicas, no permitiera intensificar la radiación solar por ser posiblemente día nublado y la posible precipitación pluvial



Fuente: SIMA

Figura 3.44 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 15 de octubre de 2008.

b) Cinética de la descomposición.

En la figura 3.45 se puede observar una variación gradual de la concentración del contaminante hasta aproximadamente a los 360 minutos de reacción y luego se mantuvo constante hasta el fin del periodo de prueba. La decoloración alcanzada durante ese periodo fue de 8.20%.

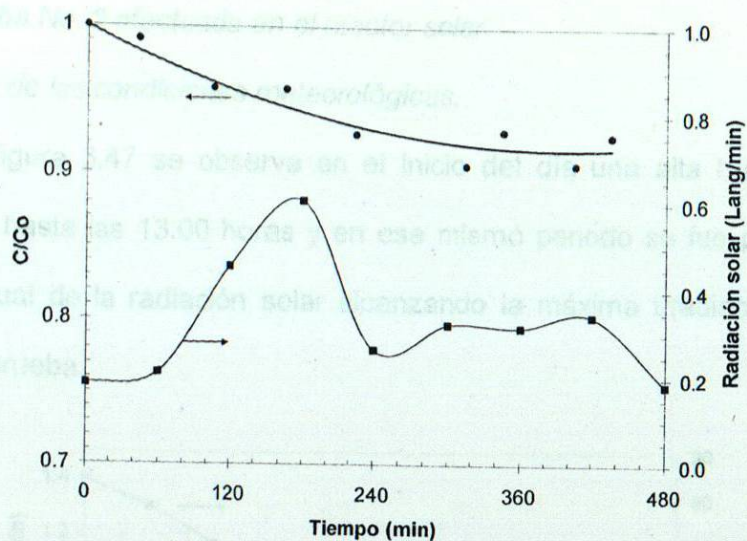


Figura 3.45 Gráfica de la variación de concentración del 4-clorofenol (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.46 se muestra la cinética de descomposición del contaminante 4-clorofenol en función del tiempo. Se observa una tendencia uniforme lo cual se puede considerar como una cinética de comportamiento de pseudo primer orden.

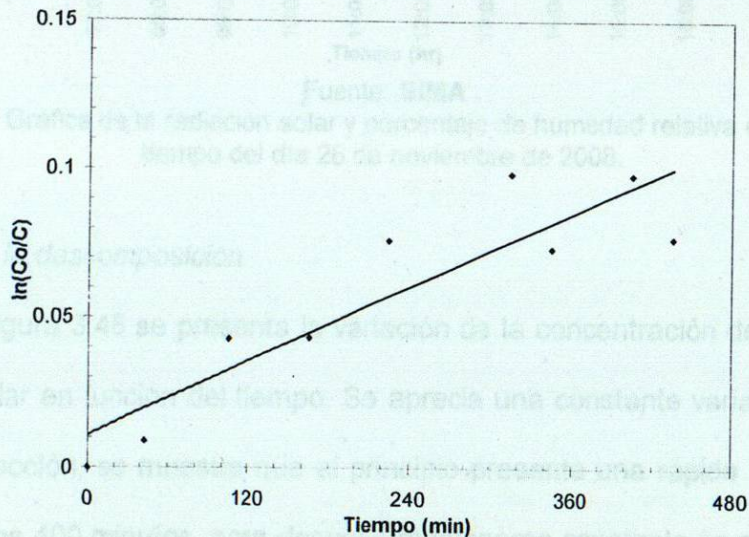
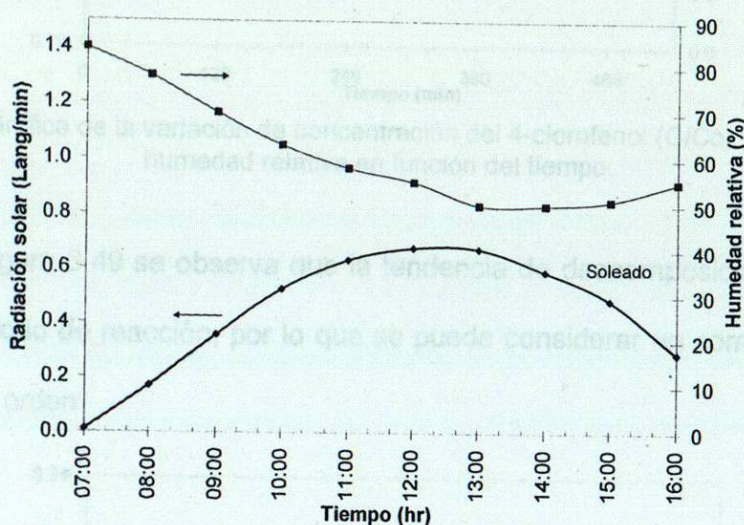


Figura 3.46 Gráfica de la cinética de descomposición del 4-clorofenol, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.

3.5.2.1.2 Prueba No. 2 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.47 se observa en el inicio del día una alta humedad que va descendiendo hasta las 13:00 horas y en ese mismo periodo se fue presentando un aumento gradual de la radiación solar alcanzando la máxima irradiación solar en el periodo de la prueba.



Fuente: SIMA

Figura 3.47 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 26 de noviembre de 2008.

b) Cinética de la descomposición.

En la figura 3.48 se presenta la variación de la concentración del contaminante y radiación solar en función del tiempo. Se aprecia una constante variación en todo el periodo de reacción, se muestra que al principio presenta una rápida variación hasta alrededor de los 400 minutos, para después mantenerse constante en el fin de periodo de la reacción, cuando se presenta disminución de la radiación solar.

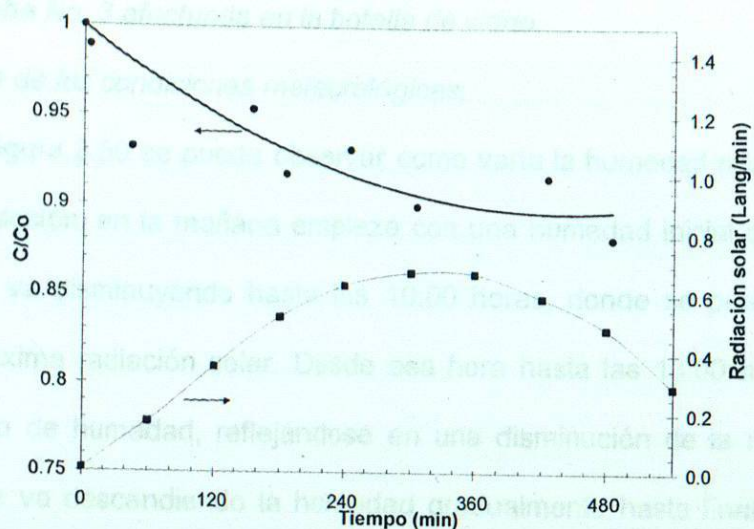


Figura 3.48 Gráfica de la variación de concentración del 4-clorofenol (C/Co) y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo.

En la figura 3.49 se observa que la tendencia de descomposición fue uniforme durante el periodo de reacción, por lo que se puede considerar un comportamiento de pseudo primer orden.

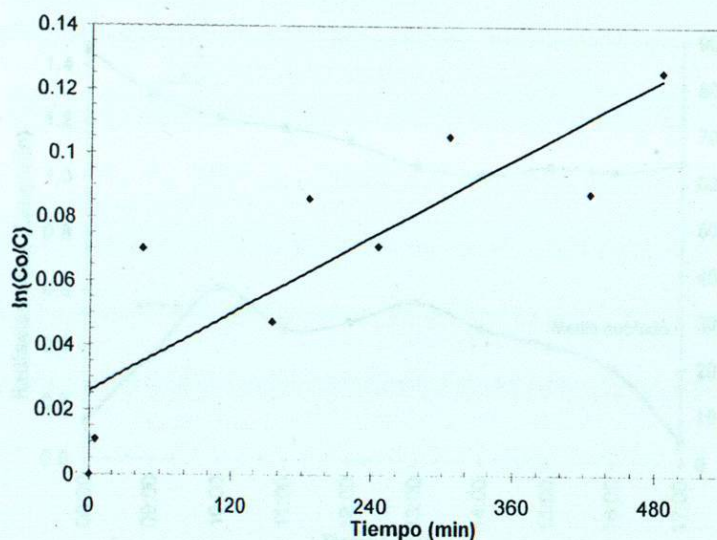


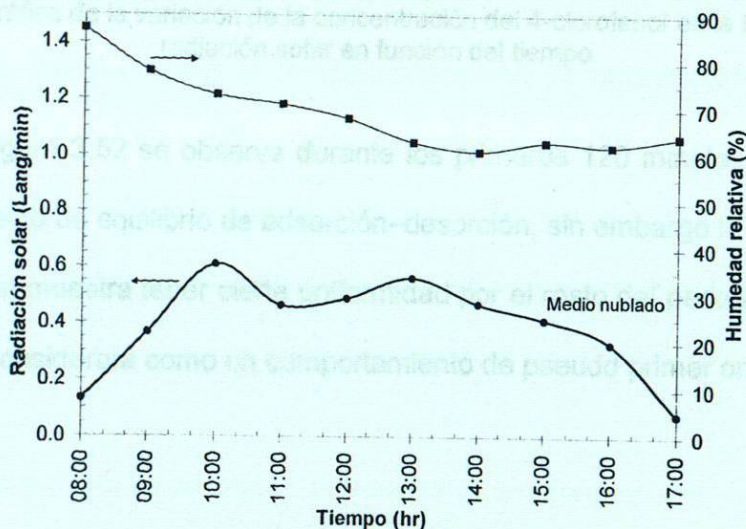
Figura 3.49 Gráfica de la cinética de descomposición del 4-clorofenol, $\ln (Co/C)$ en función del tiempo.

3.5.2.1.3 Prueba No. 3 efectuada en la botella de vidrio.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.50 se puede observar como varía la humedad relativa durante el periodo de reacción, en la mañana empieza con una humedad inicial de 87%, la cual gradualmente va disminuyendo hasta las 10:00 horas, donde se puede ver que se alcanza la máxima radiación solar. Desde esa hora hasta las 13:00 horas, se ve un ligero aumento de humedad, reflejándose en una disminución de la radiación solar, posteriormente va descendiendo la humedad gradualmente hasta finalizar el periodo de la prueba, quedando en un 23% menor comparado con la humedad inicial, presentándose una humedad relativamente alta durante el día.

En adición se observa que las condiciones presentadas durante el día de prueba en la botella de vidrio resultan similares a las condiciones presentadas en la Prueba No. 1 en el reactor solar debido a que la irradiación solar fue menos intensa.



Fuente: SIMA

Figura 3.50 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa del día 02 de noviembre de 2008.

b) Cinética de la descomposición.

En la figura 3.51 se puede observar una descomposición gradual hasta los 120 minutos, la cual se mantuvo constante hasta los 526 minutos, de fin de periodo de prueba, donde se puede apreciar que en ese lapso de tiempo fue disminuyendo la intensidad de la radiación solar.

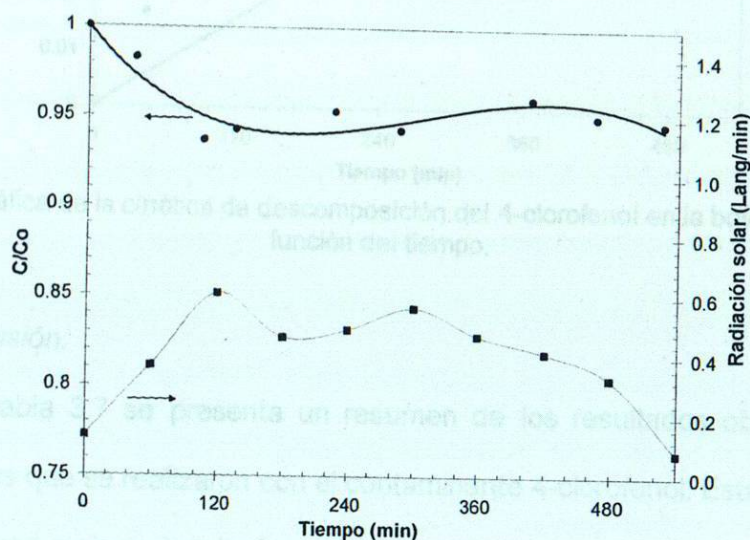


Figura 3.51 Gráfica de la variación de la concentración del 4-clorofenol en la botella, (C/Co) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.52 se observa durante los primeros 120 minutos del periodo de reacción, el efecto de equilibrio de adsorción-desorción, sin embargo la tendencia de la descomposición muestra tener cierta uniformidad por el resto del periodo de la prueba, por lo que se considerará como un comportamiento de pseudo primer orden.

Tabla 3.7 Valores obtenidos de cada prueba de botellas en el reactor solar y en la botella de vidrio del reactivo 4-clorofenol.

Fecha	Vol.* (mL)	Conc.* (ppm)	% Deac.*	K^*	t_d (min)	V.D.* (mL/min)
15-10-08	5000	50	08.20	0.0002	3455.74	1.44
23-11-08	5000	50	10.20	0.0002	3455.74	1.44
02-11-08	600	50	06.00	0.0004	6931.47	0.087

*Vol. = Volumen, Conc. = Concentración, %D = Porcentaje de descomposición, K = Constante de velocidad, t_d = Tiempo de vida media, V.D. = volumen degradado por minuto

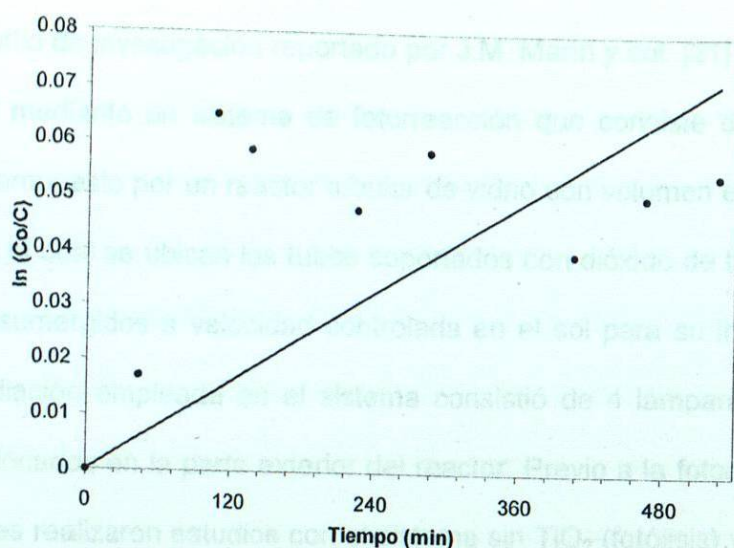


Figura 3.52 Gráfica de la cinética de descomposición del 4-clorofenol en la botella, $\ln (C_0/C)$ en función del tiempo.

3.5.2.1.4 Discusión.

En la tabla 3.7 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de las pruebas solares que se realizaron con el contaminante 4-clorofenol. Esta tabla muestra que se obtuvieron mejores resultados en el reactor solar que los obtenidos en la botella de vidrio, tanto en el porcentaje de descomposición de aproximadamente un 50% mayor, en el tiempo de vida media y con mejor volumen de descomposición, por lo que se puede decir que para este tipo de contaminante, resulta más factible emplear el reactor solar en sistema continuo que en la botella de vidrio que simula un sistema estático.

Tabla 3.7 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del herbicida 4-clorofenol.

Fecha	Vol.* (mL)	Conc.* (ppm)	% Desc.*	K*	$t_{1/2}$ * (min)	V.D.* (mL/min)
15-10-08	5000	50	08.20	0.0002	3465.74	1.44
26-11-08		50	10.20	0.0002	3465.74	1.44
02-11-08	600	50	05.00	0.0001	6931.47	0.087

*Vol. = Volumen, Conc. = Concentración, %D = Porcentaje de decoloración, K = Constante de velocidad, $t_{1/2}$ = Tiempo de vida media, V.D. = Volumen degradado por minuto.

Un estudio de investigación reportado por J.M. Marín y col. [21] logran degradar el 4-clorofenol mediante un sistema de fotorreacción que consiste de un equipo de recirculación compuesto por un reactor tubular de vidrio con volumen efectivo irradiado de 276 mL, en el cual se ubican los tubos soportados con dióxido de titanio (TiO_2), los cuales fueron sumergidos a velocidad controlada en el sol para su impregnación. La fuente de irradiación empleada en el sistema consistió de 4 lámparas UV de 15 W alineadas y colocadas en la parte exterior del reactor. Previo a la fotodegradación con TiO_2 , los autores realizaron estudios con el sistema sin TiO_2 (fotólisis) y con el sistema sin luz (oscuridad), resultando que en éste último experimento se presente un 8% de adsorción del 4-clorofenol sobre la película soportada y en la fotólisis alcanzó a degradarse alrededor de un 35%. Ellos mencionan que al realizar el análisis de la degradación del 4-clorofenol por fotólisis, se obtiene un subproducto evidenciado como el 4-clorocatecol. Los autores concluyen que la fotodegradación del 4-clorofenol alcanzó niveles cercanos al 90% en un periodo de 30 horas y con la formación simultánea de 4 subproductos (hidroquinona, benzoquinona, fenol y 4-clorocatecol) demostrando que los recubrimientos con TiO_2 sobre el soporte de vidrio de borosilicato presenta buena actividad fotocatalítica. Este trabajo de J.M Marín y col. reportaron una descomposición del 4-clorofenol en un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 3.51 min que equivale a un volumen de 13.33 mL / min partiendo de una concentración inicial a 26 ppm. Para el caso de lo obtenido en el reactor solar de este trabajo se tiene que en un $t_{1/2}$ de 3465.74 min alcanza un volumen de descomposición de 1.44 mL/min. Comparando con la mitad del volumen obtenido por los autores, para igualar la concentración con la empleada en el reactor solar resulta que en éste se obtiene menor descomposición.

Otra investigación es reportada por E. Moctezuma y col. [22] en la que degradan el 4-clorofenol empleando ozono y el catalizador TiO_2 comercial P25 en un reactor irradiado con 4 lámparas UV para un volumen de 250 mL y una concentración inicial empleada de 100 ppm. Estos autores obtienen un $t_{1/2}$ de 11.89 min que equivale a un volumen de descomposición de 21.02 mL/min. Para el caso del reactor solar del presente trabajo de tesis, se obtuvo un $t_{1/2}$ de 3465.74 min que equivale a un volumen de descomposición de 1.44 mL/min lo cual comparado por lo obtenido por E. Moctezuma et al, a una concentración similar resulta mucho menor la descomposición del 4-clorofenol en el reactor solar sin incorporar ozono ni ajuste de pH en el sistema pero con la ventaja de usar luz solar.

E. Silva y col. [23] reportaron en un estudio de investigación, la oxidación del 4-clorofenol por medio de un fotosensitizador de fierro con un metal complejo meso-tetrakis (2,6,dicloro-sulfonil) fosfirina en una solución acuosa. La irradiación de la solución la llevaron a cabo con luz monocromática de un lámpara xenon de 1600 W filtrada con un monocromador de rejilla. La concentración inicial que emplearon fue aproximadamente de 80 ppm y la degradación fue efectuada por fotólisis continua. Esos autores reportan resultados de la descomposición del 4-clorofenol a un $t_{1/2}$ de 121.60 min que equivale un volumen de 0.98 mL/min y además identificaron la formación de la benzoquinona e hidroquinona como productos principales. También reportan en su estudio que la fotólisis de la solución aerada y en presencia de una molécula que evita la formación del subproducto benzoquinona favorece la mineralización del 4-clorofenol más radicales oxígeno.

Por tanto se puede ver que la descomposición del 4-clorofenol empleando el reactor solar se obtiene resultados similares a lo obtenido por E. Silva y col.

De acuerdo a la literatura, las moléculas organocloradas como el caso del 4-clorofenol son muy resistentes a la mineralización total debido a la formación de diversos intermediarios por lo que para obtener mejores resultados es recomendable el uso del catalizador y una fuente de radicales oxígeno.

En general se puede ver que la descomposición del 4-clorofenol por fotólisis solar empleada en este proyecto de tesis, se obtuvieron resultados muy inferiores a lo que reportan las referencias mencionadas en la que emplean una fuente de irradiación artificial y un catalizador y se obtuvo resultados similares con un proceso de fotólisis, una fuente de irradiación artificial y un fotosensitizador, sin embargo, la descomposición realizada en el reactor solar puede mejorarse para futuras evaluaciones con el empleo de un fotocatalizador y teniendo la ventaja de utilizar una fuente de irradiación natural como es la luz solar.

Cabe mencionar que el 4-clorofenol es considerado un contaminante fuertemente resistente a la degradación, lo que resulta que el monitoreo de la descomposición sea muy compleja, por lo que deberá considerarse emplear otras técnicas de análisis, además de espectroscopía UV-visible, debido a que se forman intermediarios y alguno de ellos absorben en la misma banda del espectro del 4-clorofenol y para poder identificarlos es necesario hacer un análisis más detalladamente aplicando la técnica de cromatografía de líquidos e infrarrojo, además de la técnica empleada en este proyecto de tesis.

3.5.2.2 Diuron.

La concentración empleada para cada prueba del diuron fue de 20 ppm para un volumen de 5 L en el reactor solar y para un volumen de 600 mL para la prueba comparativa en la botella de vidrio.

A continuación se describe los resultados obtenidos de las pruebas realizadas del contaminante diuron:

En la figura 3.53, se muestra el espectro UV-visible del diuron. La banda más intensa aparece a 211 nm, la cual es la longitud de onda máxima con la que se va a monitorear la evolución de descomposición del diuron en función del tiempo. De igual manera, se presenta la estructura molecular del diuron.

Se observa, claramente, la disminución de la intensidad de las bandas del espectro en función del tiempo de irradiación solar. Es evidente que la molécula se va descomponiendo en moléculas más pequeñas disminuyendo la banda de intensidad máxima (parte cromófora).

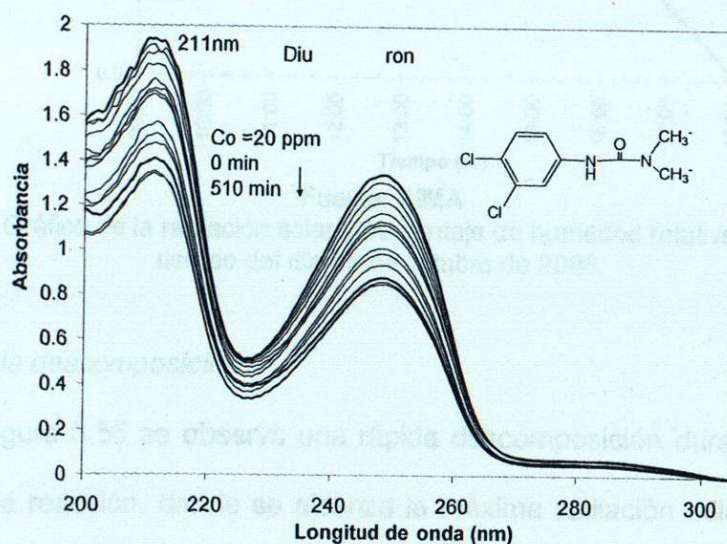
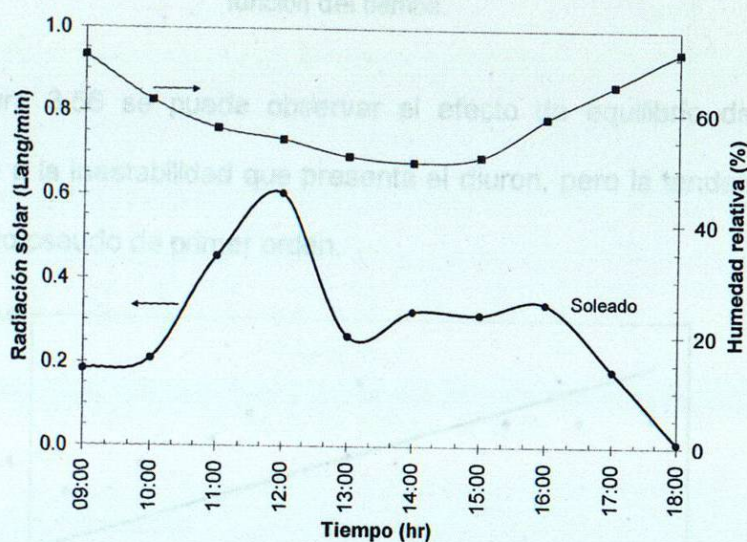


Figura 3.53 Espectro UV-visible del herbicida diuron.

3.5.2.2.2 Prueba No. 1 efectuada en el reactor solar.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.54 se puede observar como va descendiendo la humedad de manera gradual hasta las 15:00 horas lo cual alcanzó a disminuir en un 20%. Además se puede apreciar que la máxima radiación solar alcanzada fue a las 12:00 horas. De las 16:00 horas hasta el fin del periodo de reacción, se observa un aumento en la humedad de un 20% y en cuanto a la radiación solar, continuó disminuyendo durante ese tiempo.



Fuente: SIMA
Figura 3.54 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 25 de octubre de 2008.

b) Cinética de la descomposición.

En la figura 3.55 se observa una rápida descomposición durante los primeros 180 minutos de reacción, donde se alcanza la máxima radiación solar, después esta descomposición se estabiliza hasta los 480 minutos del fin de periodo de la reacción. Esta estabilización pudiera deberse a la disminución de la radiación solar. La descomposición máxima alcanzada durante el periodo de la prueba fue de un 40%.

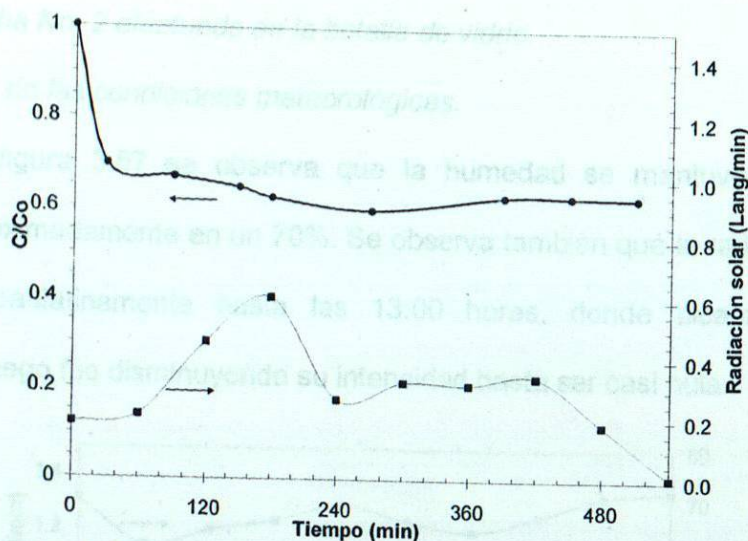


Figura 3.55 Gráfica de la variación de concentración del diuron (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.56 se puede observar el efecto de equilibrio de adsorción-desorción, debido a la inestabilidad que presenta el diuron, pero la tendencia muestra un comportamiento pseudo de primer orden.

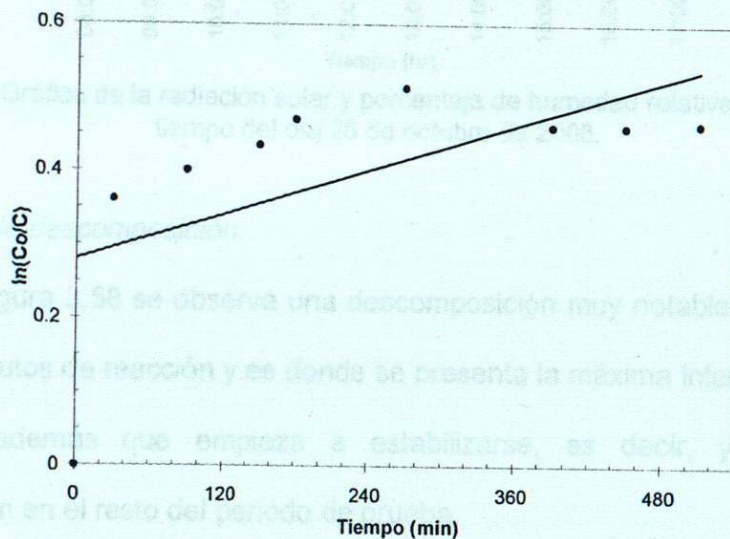


Figura 3.56 Gráfica de la cinética de descomposición del diuron, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.

3.5.2.2.3 Prueba No. 2 efectuada en la botella de vidrio.

a) Descripción de las condiciones meteorológicas.

En la figura 3.57 se observa que la humedad se mantuvo prácticamente constante aproximadamente en un 70%. Se observa también que la radiación solar fue aumentando paulatinamente hasta las 13:00 horas, donde alcanzó la máxima intensidad, y luego fue disminuyendo su intensidad hasta ser casi nula.

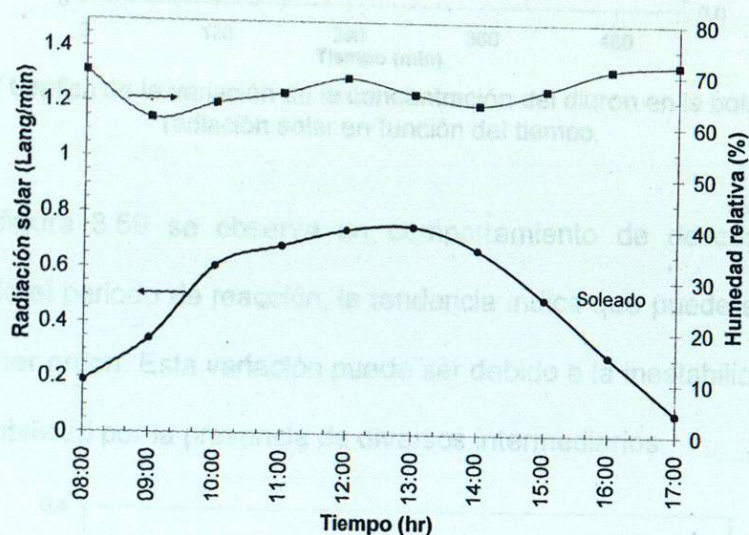


Figura 3.57 Gráfica de la radiación solar y porcentaje de humedad relativa en función del tiempo del día 26 de octubre de 2008.

b) Cinética de la descomposición.

En la figura 3.58 se observa una descomposición muy notable hasta alrededor de los 360 minutos de reacción y es donde se presenta la máxima intensificación solar. Se observa además que empieza a estabilizarse, es decir, ya no presenta descomposición en el resto del periodo de prueba.

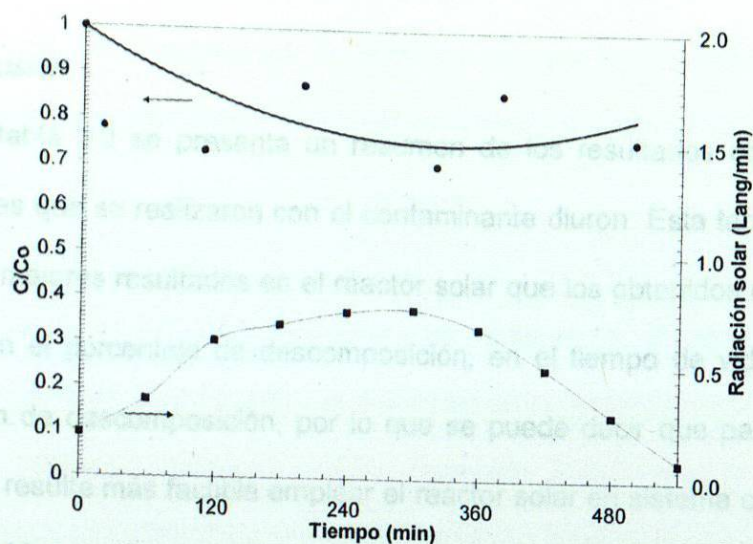


Figura 3.58 Gráfica de la variación de la concentración del diuron en la botella, (C/C_0) y radiación solar en función del tiempo.

En la figura 3.59 se observa un comportamiento de descomposición muy variable en todo el periodo de reacción, la tendencia indica que puede ser una cinética de pseudo primer orden. Esta variación puede ser debido a la inestabilidad del diuron y tener poca solubilidad por la presencia de diversos intermediarios

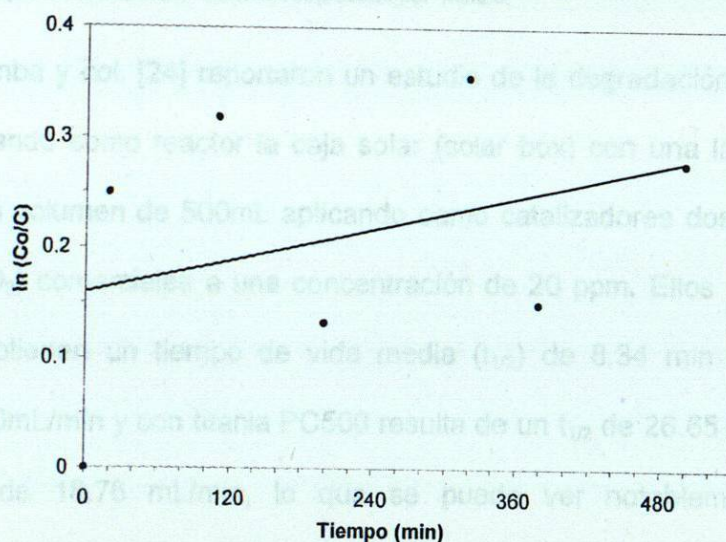


Figura 3.59 Gráfica de la cinética de descomposición del diuron en la botella, $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.

3.5.2.2.4 Discusión.

En la tabla 3.8 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de las pruebas solares que se realizaron con el contaminante diuron. Esta tabla muestra que se obtuvieron mejores resultados en el reactor solar que los obtenidos en la botella de vidrio, tanto en el porcentaje de descomposición, en el tiempo de vida media y con mejor volumen de descomposición, por lo que se puede decir que para este tipo de contaminante, resulta más factible emplear el reactor solar en sistema continuo que en la botella de vidrio que simula un sistema estático.

Tabla 3.8 Valores obtenidos de cada prueba de fotólisis en el reactor solar y en la botella de vidrio del herbicida diuron.

Fecha	Vol.* (mL)	Conc.* (ppm)	% D*	K*	$t_{1/2}$ * (min)	V.D.* (mL/min)
Reactor solar						
25-10-08	5000	20	40.00	0.0005	1386.29	3.60
Botella de vidrio						
26-10-08	600	20	19.00	0.0002	3465.74	1.44

*Vol. = Volumen, Conc. = Concentración, %D = Porcentaje de decoloración, K = Constante de velocidad, $t_{1/2}$ = Tiempo de vida media, V.D. = Volumen degradado por minuto.

D. Bamba y col. [24] reportaron un estudio de la degradación fotocatalítica del diuron empleando como reactor la caja solar (solar box) con una lámpara xenon de vapor para un volumen de 500mL aplicando como catalizadores dos tipos de dióxido de titanio (TiO_2) comerciales a una concentración de 20 ppm. Ellos reportan que con titania P25 obtienen un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 8.34 min que equivale un volumen de 60mL/min y con titania PC500 resulta de un $t_{1/2}$ de 26.65 min que equivale un volumen de 18.76 mL/min, lo que se puede ver notablemente una mejor degradación del diuron con titania P25. En este estudio de investigación reportaron que el diuron presenta poca solubilidad por la formación de N-NO_3^- y N-NH_4^+ por lo que resulta muy lenta su degradación.

Por tanto los resultados que se tienen en el reactor solar de este trabajo de tesis de un $t_{1/2}$ de 1386.29 min que equivale a un volumen de 3.6 mL/min resultan

mucho menor que los obtenidos por D. Bamba y col., por lo que definitivamente para poder mejorar la descomposición del diuron en el reactor solar va a ser necesario en las futuras evaluaciones emplear un fotocatalizador.

C. Bouquet y col. [25] reportaron un estudio de investigación sobre la degradación fotocatalítica para oxidar el diuron en un sistema orgánico y en un medio semiacuoso empleando catalizador TiO_2 comercial P25. Para el desarrollo del experimento emplean un reactor cilíndrico abierto y una lámpara de mercurio de 125 W como fuente de irradiación principal, la cual se encuentra rodeada de 3 lámparas similares, a una concentración inicial de 140 ppm. En esta publicación reportaron una degradación completa con el medio orgánico (CH_3CN) en aproximadamente 8 horas y con el medio acuoso ($\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$) logran casi degradar completamente en un periodo muy prolongado de un poco más de 48 horas. La máxima degradación que reportan en esta publicación es de un $t_{1/2}$ de 86.64 min que equivale un volumen de 5.77 mL/min. En comparativa con los resultados obtenidos de la descomposición del diuron en el reactor, a concentraciones iguales resultan muy inferior que lo que reporta C. Bouquet y col.

Es cuestión mencionar que los resultados obtenidos de la descomposición del diuron por el proceso de fotólisis en el reactor solar desarrollado en este trabajo de tesis, son muy inferiores a los que reportan los autores en los estudios de investigación mencionados anteriormente. Esto pudiera ser debido a que el diuron presenta muy poca solubilidad y por tanto sea inestable en su descomposición ya que intervienen muchos intermediarios que complican la degradación del diuron, por lo que sería más recomendable utilizar técnicas para detectar la descomposición de los intermediarios del diuron, como la técnica de cromatografía de líquidos (HPLC), infrarrojo y además

emplear un catalizador eficiente que pueda mejorar los resultados obtenidos de las pruebas de fotólisis en el reactor solar.

M.F. Madani y col. [26] reportaron que para mejorar la degradación del diuron es necesario que éste se adsorba con el fotocatalizador para reforzar su descomposición.

Esto quizás sea una razón por las cuales se obtienen los más bajos valores de degradación tanto del diuron como el 4-clorofenol.

Otros estudios indican que parte del diuron se desecha como efluente hacia los cuerpos de agua lo cual se queda adsorbido en los suelos aledaños a ellos siendo el diuron uno de los responsables de contaminarlos (suelos agrícolas) [27-31].

3.6 Conclusión de capítulo.

La tabla siguiente resume los resultados:

Tabla 3.9 Resumen de resultados de cada molécula modelo.

	Molécula modelo orgánico	Humedad (%)		Irradiación (Lang/min)			Temperatura ambiente (°C)		% D*	$t_{1/2}$ (min)	V.D.* (mL/min)	Iones presentes
		I*	Mínima % (hr)	Máx	I*	Máxima % (hr)	F*	Mín	Máx			
Reactor solar	Eosina amarillenta	40	28 (12:00 hr)	30	0.29	0.92 (12:00-13:00 hr)	0.44	23.24	30.15	123.77	40.5	Br ⁻ [4]
Botella		87	61 (14:00 hr)	64	0.13	0.61 (10:00 hr)	0.08	17.07	24.15	40.30	15.0	
Reactor solar	Rodamina B	40	33 (12:00-13:00 hr)	46	0.46	0.93 (12:00 hr)	0.00	26.93	30.54	577.62	8.7	Cl ⁻ [8]
Botella		84	64 (14:00-16:00 hr)	65	0.05	0.71 (13:00 hr)	0.07	17.81	23.96	990.21	0.6	
Reactor solar	Alizarin	55	49 (13:00-16:00 hr)	56	0.52	0.89 (13:00 hr)	0.00	25.00	25.33	990.21	5.0	SO ₄ ²⁺ [1,2]
Botella		84	64 (14:00-16:00 hr)	65	0.05	0.71 (13:00 hr)	0.07	17.28	23.96	577.62	1.0	
Reactor solar	Diuron	70	51 (14:00 hr)	71	0.18	0.60 (12:00 hr)	0.01	22.11	27.80	1386.29	3.6	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ [24,25]
Botella		70	61 (09:00 hr)	72	0.19	0.76 (13:00 hr)	0.08	19.72	26.66	3465.74	1.5	
Reactor solar	Índigo carmin	81	48 (11:00-12:00 hr)	50	0.02	0.79 (12:00 hr)	0.35	10.89	22.27	2310.50	2.2	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁺ [18]
Botella		81	48 (11:00-12:00 hr)	50	0.02	0.79 (12:00 hr)	0.35	10.89	22.27	17328.68	0.04	
Reactor solar	4 clorofenol	84	50 (13:00-14:00 hr)	55	0.01	0.68 (12:00 hr)	0.29	11.66	25.81	3465.74	1.5	Cl ⁻ [32,33]
Botella		87	61 (14:00 hr)	64	0.13	0.61 (10:00 hr)	0.08	17.07	24.15	6931.47	0.09	

I = Humedad inicial, F= Humedad final, % D = Porcentaje de decoloración-descomposición; $t_{1/2}$ = Tiempo de vida media; V.D. = Volumen degradado por minuto.

En general los colorantes empleados para la funcionalización del reactor solar obtuvieron mejores resultados que los herbicidas empleados.

Diversos factores pueden ser responsables, desde los iones presentes en cada estructura hasta la solubilidad de la molécula modelo.

El objetivo que corresponde a las condiciones del sistema de flujo continuo en concordancia con las condiciones meteorológicas de Monterrey y su área metropolitana, resultan ser el aprovechamiento de la irradiación solar debido a la geometría del sistema, el burbujeo de aire y el flujo continuo de la solución, sin embargo, se presentan problemas que son limitantes para el desarrollo de la degradación del contaminante modelo tal como la solubilidad y la necesidad de un periodo de adsorción-desorción.

En general los colorantes orgánicos empleados para evaluar la efectividad del reactor solar presentan un tiempo de vida media menores en comparación con los obtenidos en los herbicidas quedando un orden de la siguiente manera:

Eosina, rodamina B, rojo alizarin S e indigo carmin; $E > RhB > RA > IC$ si se considera el porcentaje de decoloración y $E < RhB < RA < IC$ si se considera el tiempo de vida media. En las figuras 3.60 y 3.61 se puede observar la comparativa de los colorantes y herbicidas respectivamente.

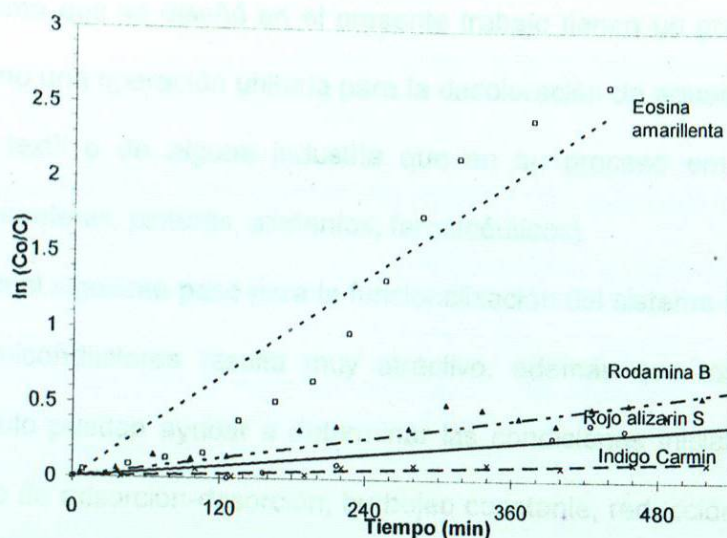


Figura 3.60 Gráfica de la cinética de decoloración $\ln(C_0/C)$ de los colorantes empleados en función del tiempo.

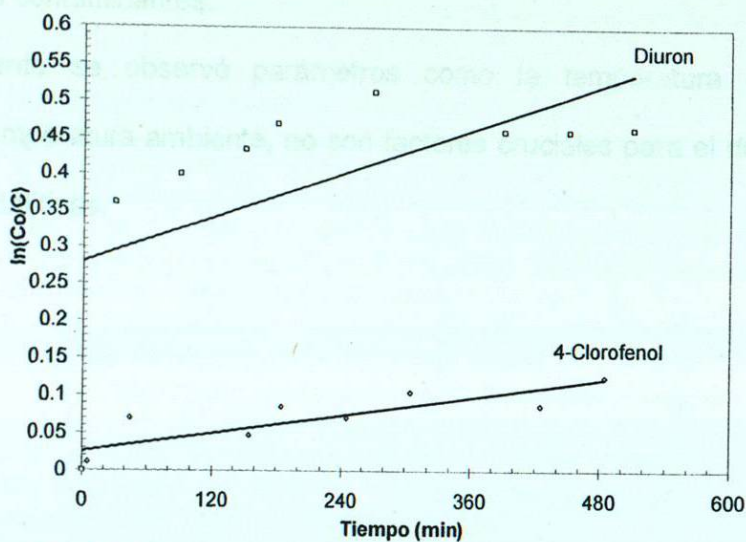


Figura 3.61 Gráfica de la cinética de descomposición $\ln(C_0/C)$ de los herbicidas empleados en función del tiempo.

El sistema que se diseñó en el presente trabajo tienen un gran potencial para emplearse como una operación unitaria para la decoloración de aguas desechadas por una industria textil o de alguna industria que en su proceso empleen colorantes (cosméticos, papeleras, pinturas, alimentos, farmacéuticos).

Además el siguiente paso para la funcionalización del sistema con el empleo de cerámicos semiconductores resulta muy atractivo, además que los resultados del presente capítulo puedan ayudar a determinar las condiciones iniciales de la prueba como el tiempo de adsorción-desorción, burbujeo constante, reducción de la velocidad de flujo en recirculación y que el catalizador no presente adsorción de las moléculas modelos de los contaminantes.

Finalmente se observó parámetros como la temperatura en el reactor, nubosidad y temperatura ambiente, no son factores cruciales para el desarrollo de las evoluciones catalíticas.

- 11 D. S. Kim, Y. S. Park, Photocatalytic degradation of rhodamine B by immobilized TiO₂ on glass substrate, *Chem. Eng. J.*, 116 (2006) 131-137.
- 12 D. S. Kim, Y. S. Park, Comparison study of dye-sensitized photocatalytic treatment by the coupled photocatalysis reaction and the adsorption process, *Chem. Eng. J.*, 135 (2007) 246-250.
- 13 A. Martínez-de la Cruz, S. Lozano, A. L. López, U. Ortiz, M. Pérez, Photocatalytic properties of Bi₂MoO₆ nanophotocatalysts prepared by an amorphous complex precursor, *Catal. Today*, 124 (2007) 124-129.
- 14 A. Martínez-de la Cruz, G. M. O. Morán, V. L. Torres, M. Pérez, U. Ortiz, M. Pérez, Photocatalytic degradation of rhodamine B by nanophotocatalysts of Bi₂MoO₆ prepared by an amorphous complex precursor, *Appl. Chem. Phys.*, 112 (2008) 629-632.
- 15 H. Ogo, T. Sato, T. Sato, H. Minoda, Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ particles by adsorption of an organic surfactant in aqueous media, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 142 (1998) 29-32.
- 16 J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Minoda, H. Sato, Photocatalytic degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye Rhodamine B in aqueous amorphous surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: evidence for the role of substrate adsorption on TiO₂ particles, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 2394-2400.
- 17 T. Wu, G. Yu, J. Zhao, H. Minoda, H. Sato, Photocatalytic degradation of dye pollutants. V. Self-Photocatalytic Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Amorphous TiO₂ Dispersions, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6543-6551.
- 18 T. Ohtsuka, A. Miyake, Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye-sensitized TiO₂ surface, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 153 (2002) 189.
- 19 B. Vindler, O. H. G. G. J. M. Hermans, Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine, *J. Catal.*, 201 (2001) 45-50.

3.7 Bibliografía

- 1 H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, H. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.-M. Herrmann, **Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue in water by UV- irradiated titania**, Appl. Catal., B 39 (2002) 75-90.
- 2 G. Liu, X. Li, J. Zhao, S. Horikoshi, H. Hidaka, **Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO₂ dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination**, J. Mol. Cat. A: Chem. 153 (2000) 221-229.
- 3 V. Rodríguez-González, F. Paraguay-Delgado, X. García-Montelongo, L. Torres-Martínez, R. Gómez, **Effect of the In₂O₃ content on the photodegradation of the alizarin dye using TiO₂-In₂O₃ nanostructured semiconductors**, J. Ceram. Process. Res., 9 (2008) 0-00.
- 4 I. Poullos, E. Micropoulou, R. Panou, E. Kostopolou, **Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides**, Appl. Catal., B 41 (2003) 345-355.
- 5 F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, **TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants. II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation**, Appl. Catal., B 15 (1998) 147.
- 6 S. Chakrabarti, B. K. Dutta, **Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst**, J. Hazar. Mater., B112 (2004) 269-278.
- 7 D. Chatterjee, B. Ruj, A. Mahata, **Adsorption and photocatalysis of colour removal from wastewater using flyash and sunlight**, Catal. Commun., 2 (2001) 113-117.
- 8 M. Makita, A. Harata, **Photocatalytic decolorization of rhodamine B dye as a model of dissolved organic compounds: Influence of dissolved inorganic chloride salts in seawater of the Sea of Japan**, Chem. Eng. Process., 47 (2008) 859-863.
- 9 G. Liu, X. Zhang, Y. Xu, X. Niu, L. Zheng, X. Ding, **The preparation of Zn²⁺-doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities**, Chemosphere 59 (2005) 1367-1371.
- 10 D.S. Kim, Y.S. Park, **Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant**, Chem. Eng. J., 116 (2006) 133-137.
- 11 D.S. Kim, Y.S. Park, **Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process**, Chem. Eng. J., 139 (2008) 256-263.
- 12 A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón Alfaro, E. López Cuéllar, U. Ortiz Méndez, **Photocatalytic properties of Bi₂MoO₆ nanoparticles prepared by an amorphous complex precursor**, Catal. Today, 129 (2007) 194-199.
- 13 A. Martínez-de la Cruz, S.M.G. Marcos Villarreal, L. Torres-Martínez, E. López Cuéllar, U. Ortiz Méndez, **Photoassisted degradation of rhodamine B by nanoparticles of α -Bi₂Mo₃O₁₂ prepared by an amorphous complex precursor**, Mater. Chem. Phys., 112 (2008) 679-685.
- 14 P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, **Enhancement of the photoinduced electron transfer from cationic dyes to colloidal TiO₂ particles by addition of an anionic surfactant in acidic media**, Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 138 (1998) 39-50.
- 15 J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone, **Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye Rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles**, Environ. Sci. Technol., 32 (1998) 2394-2400.
- 16 T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, **Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions**, J. Phys. Chem., B, 102 (1998) 5845-5851.
- 17 D. Chatterjee, A. Mahata, **Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO₂ surface**, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 153 (2002) 199.
- 18 M. Vautier, Ch. Guillard, J.M. Herrmann, **Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine**, J. Catal., 201 (2001) 46-59.

- 19 A.K. Subramani, K. Byrappa, S. Ananda, K.M. Lokanatha, C. Ranganathaiah, M. Yoshimura, **Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon**, Bull. Mater. Sci, 30 (2007) 37-41.
- 20 H. Alsbury, A. Robertson, The production and evaluation of photocatalytic titanium dioxide coatings on glass tubes, Journal of Loughborough, (2003).
- 21 Juan Miguel Marín, Carlos Fidel Granda, Laila Galeano, Luis Alberto Ríos, Gloria Restrepo, **Impregnación de TiO₂ sobre borosilicato por el método sol-gel usando inmersión a velocidad controlada**, Scientia Et. Technica, Universidad Tecnológica de Pereira, (2007), 441-446.
- 22 Edgar Moctezuma, Berman Zermeño, Raúl González, Manuel Salaices, **Reaction mechanism of the photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol with ozone**, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
www.nacatsoc.or/20nam/abstracts/P-S4-63B.pdf
- 23 E. Silva, M.M. Pereira, H.D. Burrows, M.E. Azenha, M. Sarakha, M. Bolte, **Photooxidation of 4-chlorophenol sensitised by iron meso-tetrakis (2,6-dichloro-3sulfophenyl)porphyrin in aqueous solution**, Photochem. Photobiol. Sci., 3 (2004) 200-204.
- 24 D. Bamba, P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey, B. Dongui, **Photocatalytic degradation of the diuron pesticide**, Environ. Chem. Lett, (2007).
- 25 C. Bouquet-Somrani, François. Fajula, Annie Finiels, Patrick Gaffin, Jean Louis-Olivé, **Photocatalytic degradative oxidation of diuron in organic and semi-aqueous systems over titanium dioxide catalyst**, New J. Cem, 24 (2000) 999-1002.
- 26 M. El. Madani, C. Guillard, N. Perol, J.M. Chovelon, M. El Azzouzi, A. Zrineh, J.M. Herrmann, **Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers**, Appl. Catal., B., 65 (2006) 70-76.
- 27 M.M. Higarashi, W.F. Jardim, **Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light**, Catal. Today 76 (2002) 201-207.
- 28 C.D.S. Tomlin, **The pesticide Manual**, 11th ed., British Crop Protection Council, (1997).
- 29 A.J. Field, R.L. Reed, T.E. Sawyer, M. Martinez, **Diuron and its metabolites in surface water and ground water by solid phase extraction and in-vial elution**, J. Agric. Food Chem, 45 (1997) 3897.
- 30 D.C. Goody, P.J. Chilton, I. Harrison, **A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil**, Sci. Total Environ., 297 (2002) 67.
- 31 S. Malato, J. Caceres, A.R. Fernandez, L. Piedra, M.D. Hernando, A. Aguera, J. Vial, **Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity**, Environ. Sci. Technol., 37 (2003) 2516.
- 32 R.D. Coteiro, A.R. De Andade, **Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru_{0.3}Mo₇O₂ (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency**, J. Appl. Electrochem 37(2007) 691-698.
- 33 X. Li, J. W. Cabbage, T. A. Tetzlaff, W. S. Jenks, **Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway**, J. Org. Chem., 64 (1999) 8509-8524.

La temperatura interna alcanzada en el reactor solar no influye en forma directa en la eficiencia de degradación de los contaminantes orgánicos.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos de la construcción y evaluación de la parte solar de este sistema desarrollado en la presente tesis se concluye lo siguiente:

La revisión bibliográfica del estado del arte del diseño de reactores con concentradores solares en conjunto con las pruebas preliminares permitió diseñar y construir un sistema fotocatalítico dual (solar-UV artificial).

Queda de manifiesto el beneficio que proporciona la construcción de un prototipo de la conceptualización del sistema previo a la construcción del mismo, lo que permitió optimizar la geometría y los puntos más apropiados para la alimentación, burbujeo de aire y salidas de los efluentes así como su mantenimiento preventivo y correctivo.

Los datos meteorológicos proporcionados por el Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (irradiación solar, porcentaje de humedad y temperatura ambiente) permitieron estudiar su efecto sobre el porcentaje de decoloración-descomposición de cada molécula evaluada, no se encontró un efecto directo aún con la presencia de la nubosidad.

La temperatura interna alcanzada en el reactor solar no influye en forma directa en la eficiencia de degradación de los contaminantes orgánicos.

En general los colorantes orgánicos empleados para evaluar la efectividad del reactor solar presentaron un tiempo de vida media menores que los obtenidos para los herbicidas.

Prácticamente todos los colorantes y herbicidas moléculas evaluados presentaron un comportamiento cinético de pseudo primer orden.

El menor tiempo de vida media se obtuvo con el colorante eosina amarillenta que contiene un solo ion (Br^-) en su estructura química y los tiempos de vida media son mayores cuando existen más de dos iones en la estructura química del contaminante orgánico.

La evaluación de compuestos orgánicos incoloros en solución como el caso de los herbicidas estudiados permitió constatar que bajo irradiación solar coexisten reacciones de decoloración y de descomposición. En la tabla I se presentan los resultados finales de cada molécula modelo.

La sinergia de la concentración de la irradiación solar, el flujo continuo y de la inyección de aire empleadas en el sistema de depuración solar permitió incrementar el volumen degradado por minuto.

El sistema diseñado utiliza materiales convencionales y económicos, además de aprovechar la irradiación solar del área metropolitana de Monterrey y haciendo referencia a los diversos estudios reportados se observó que obtienen mayores volúmenes por minuto, sin embargo la mayoría de estos estudios emplean lámparas

RECOMENDACIONES

de luz artificial (UV-visible) que van desde los 8 hasta 500 W además del empleo de catalizadores.

En general, el sistema dual diseñado y construido en las instalaciones del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL y en base a los resultados experimentales obtenidos es una opción viable y económica para la depuración de aguas residuales provenientes de la industria textil.

Para evaluaciones en el reactor solar con catalizadores es necesario utilizar películas delgadas sobre sustratos ligeros o porosos.

En el caso de colorantes que presentan una alta adsorción es recomendable emplear manganeso para cada tipo de colorante.

Para determinar el efecto de cada una de las variables (proporción de pre-oxidación y radiación solar) es necesario establecer un diseño de experimentos variando cada variable.

En la etapa de optimización es importante estudiar el efecto de la velocidad de flujo sobre el porcentaje de depuración por lo que se sugiere un dispositivo para la medición del flujo.

Se recomienda un rediseño del sistema de muestreo debido al flujo turbulento y a la resistencia de material considerando que en un futuro se emplee el catalizador

RECOMENDACIONES

Es importante efectuar un periodo de adsorción-desorción del contaminante bajo condiciones de oscuridad para alcanzar el equilibrio, permitiendo un estudio cinético más formal.

Para confirmar el efecto de los iones presentes de la molécula del contaminante es necesario realizar pruebas complementarias como las espectroscopías IRTF y la determinación del carbono orgánico total.

Para evaluaciones en el reactor solar con catalizadores es necesario utilizar películas delgadas sobre materiales ligeros o porosos.

En el caso de colorantes que presenten una alta adsorción es recomendable emplear mangueras para cada tipo de colorante.

Para determinar el efecto de cada una de las variables (inyección de aire, recirculación y radiación solar) es necesario establecer un diseño de experimentos aislando cada variable.

En la etapa de optimización es importante estudiar el efecto de la velocidad de flujo contra porcentaje de depuración por lo que se sugiere un dispositivo para la medición del flujo.

Se recomienda un rediseño del sistema de muestreo debido al flujo turbulento y a la resistencia de material considerando que en un futuro se emplee el catalizador.

ANEXO

1. Normas empleadas para regular la calidad de agua en México. NOM-001-SEMARNAT-1996

Tabla I Límites máximos permisibles para contaminantes.

Parámetros Miligramos por litro (excepto cuando se especifique)	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras					
	Uso en riego agrícola		Uso público urbano		Protección de vida acuática		Uso en riego agrícola		Uso público urbano		Explotación pesquera, navegación y otros usos		Recreación		Estuario	
	(A)		(B)		(C)		(B)		(C)		(A)		(B)		(B)	
	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PD	PM	PM	PD	PM	PD	PM	PD
Límites máximos permisibles para contaminantes básicos																
Temperatura °C (1)	NA	NA	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Grasas y aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25
Material flotante (3)	ausente															
Sólidos sedimentables (mL/L)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Sólidos suspendidos totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	100	175	75	125	75	125
DBO ₅ *	150	200	75	150	30	60	75	150	30	60	100	200	75	150	75	150
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	15	25
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5	10
Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros (*)																
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cianuro	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Cromo	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

PD = Promedio diario. PM = Promedio mensual. N.A. = No es aplicable
(A), (B) y (C) = Tipo de cuerpo receptor según la Ley Federal de Derechos.

(1) Instantáneo

(2) Muestra Simple Promedio Ponderado

(3) Ausente según el Método de Prueba definido en la NMX-AA-006.

*Demanda Bioquímica de Oxígeno.

(*) Medidos de manera total.

NOM-002-SEMARNAT-1996

Tabla II Límites máximos permisibles para contaminantes de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

Parámetros Miligramos por litro (excepto cuando se especifique)	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mL/L)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1.0
Cadmio total	0.5	0.75	1.0
Cianuro total	1.0	1.5	2.0
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1.0
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1.0	1.5	2.0
Zinc total	6	9	12

NOM-003-SEMARNAT-1997

Tabla III Límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas.

Tipo de reuso	Promedio mensual				
	Coliformes fecales NMP/100mL	Huevos de helminto (h/l)	Grasas y aceites mg/L	DBO ₅ mg/L	SST mg/L
Servicios al público con contacto directo.	240	1	15	20	20
Servicios al público con contacto indirecto u ocasional.	1000	5	15	30	30

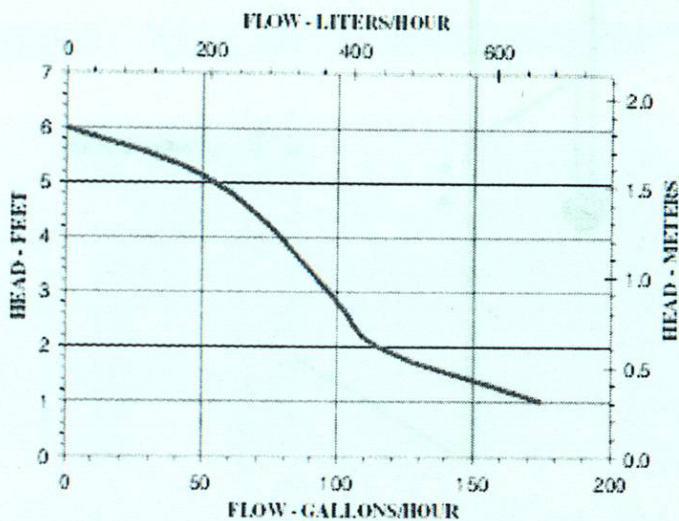
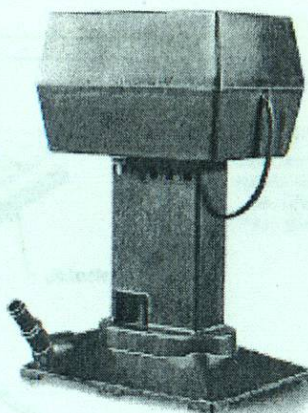
2. Especificaciones de bomba para flujo de agua.

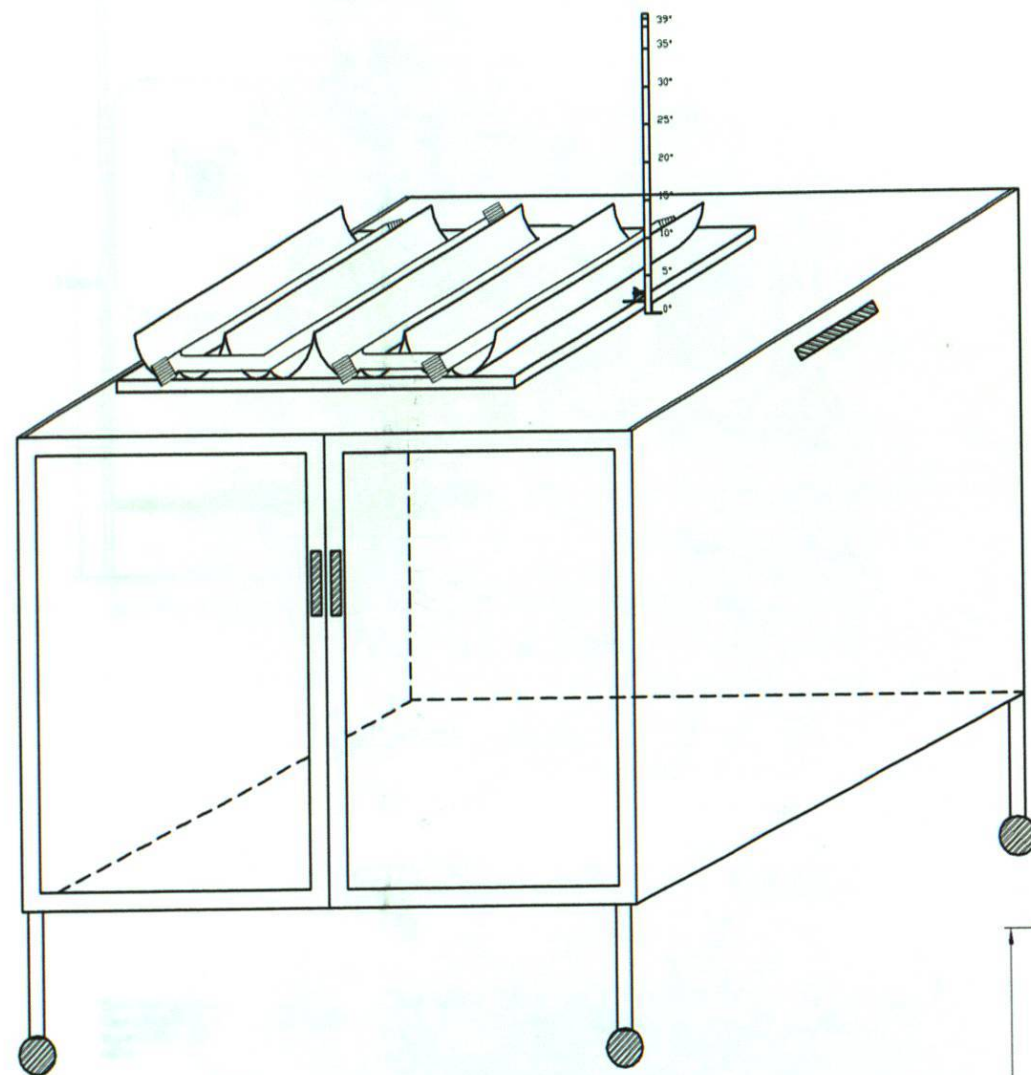
Tabla IV Características de la bomba de agua de voluta semisumergible con impulsor.

Marca	Modelo	Diámetro de la descarga (Pulg)	Potencia (HP)	Voltaje			Peso (lb)	Altura (Pulg)	Ancho (Pulg)	Longitud (Pulg)
				Hz	A	W				
Little Giant	CK-5	3/8 y 1/2	1/150	60	0.6	30	2.0	8.5	4.33	5.63

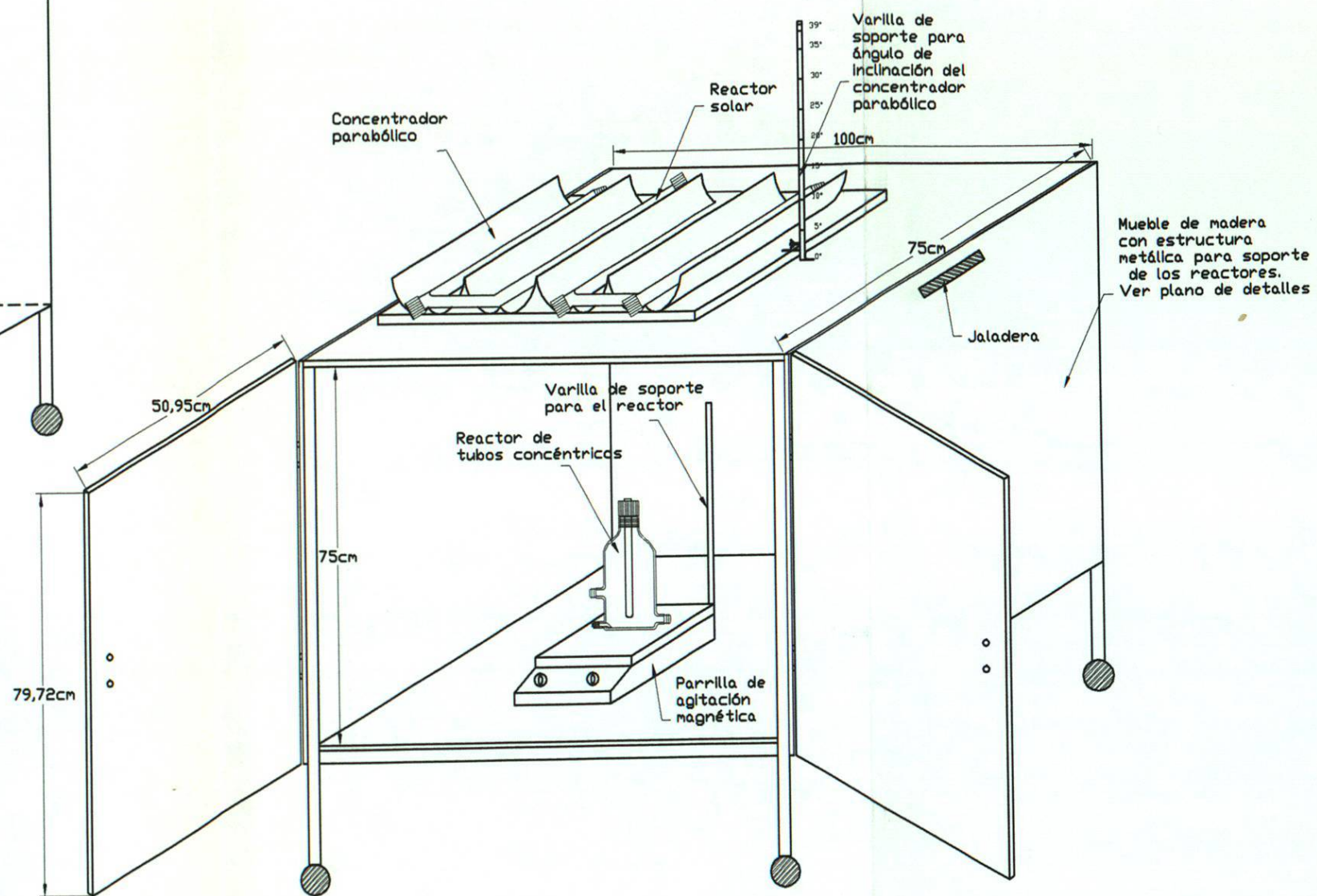
Continuación

Cabeza (head) (m)	Flujo (LPH)
0.3	662.4
0.6	435.3
0.9	367.2
1.5	208.2



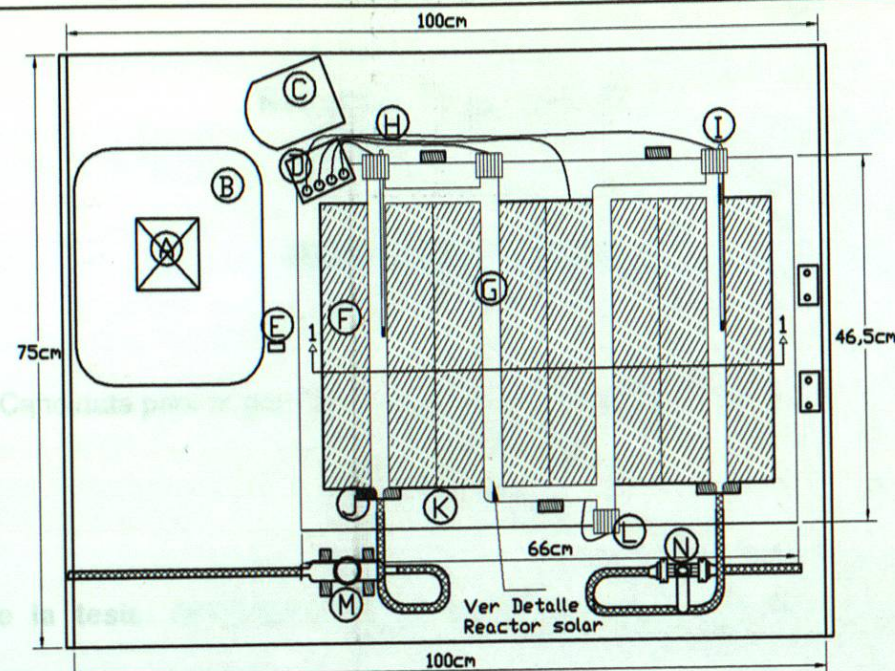


MUEBLE PRINCIPAL DE SOPORTE

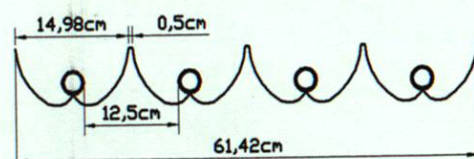


MUEBLE DE SOPORTE PARA LOS REACTORES FOTOCATALITICOS

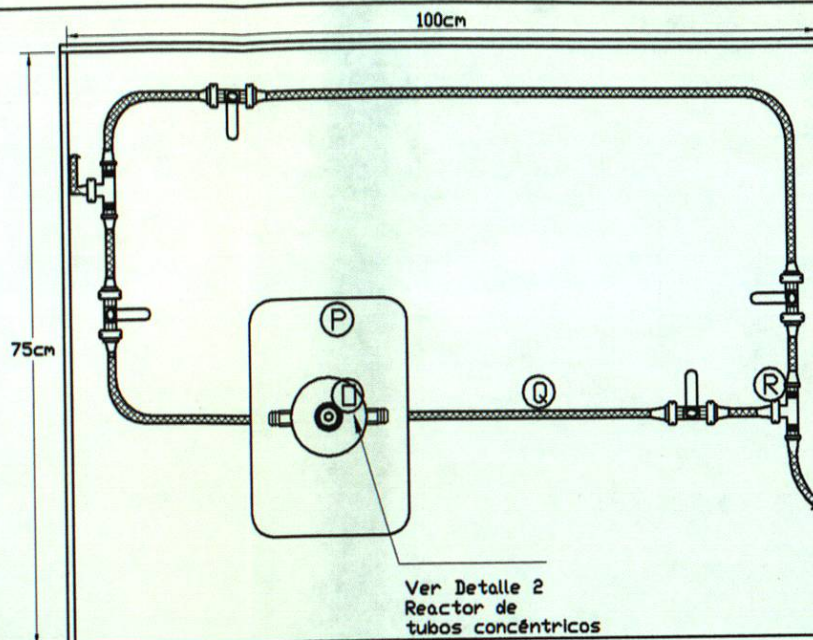
U.A.N.L. F.I.C.	DISEÑO DEL SISTEMA DUAL		
	ANEXO-PLANO GENERAL		
	DIBUJO: J.F.C.	MAYO 2009	
	ESC: 1:12.5	Anexo 3a	1/2



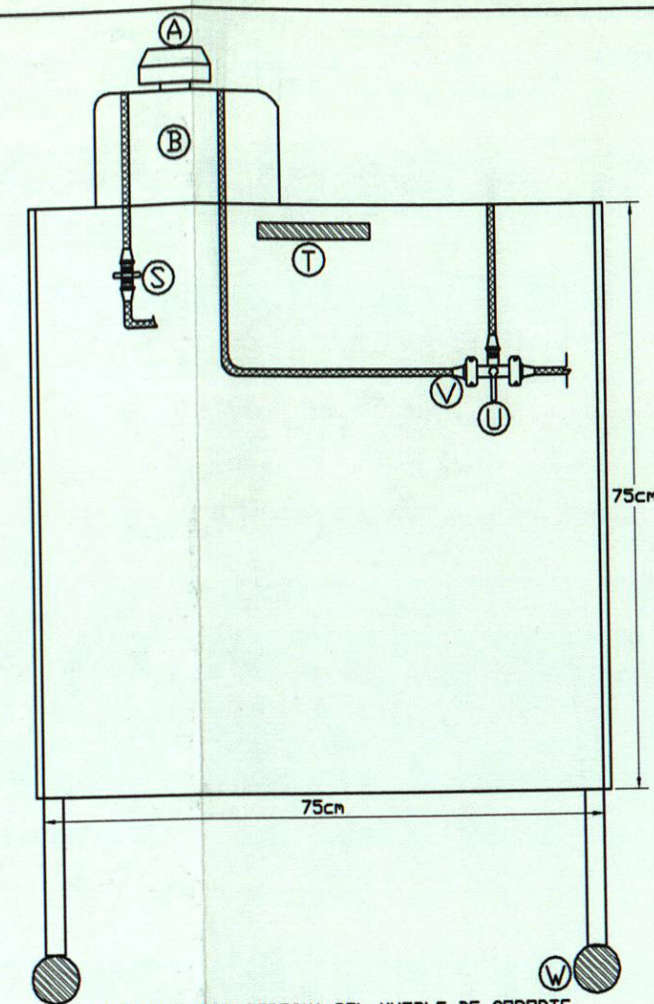
PLANTA VISTA SUPERIOR EXTERNA
ESCALA 1:10



CORTE 1-1 CONCENTRADOR PARABÓLICO
ESCALA 1:10



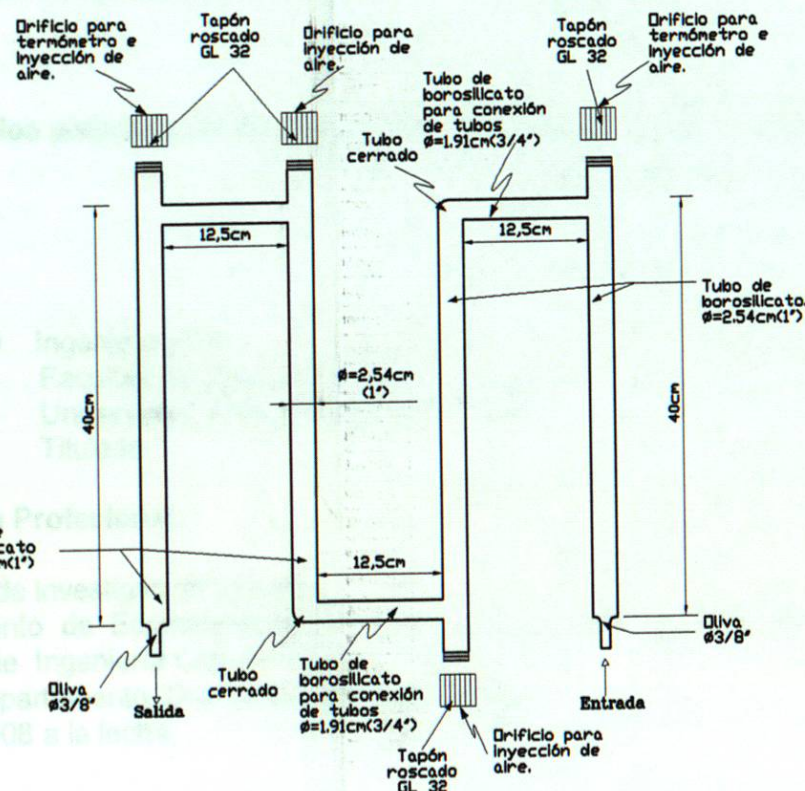
VISTA INTERIOR DEL MUEBLE DE SOPORTE
ESCALA 1:10



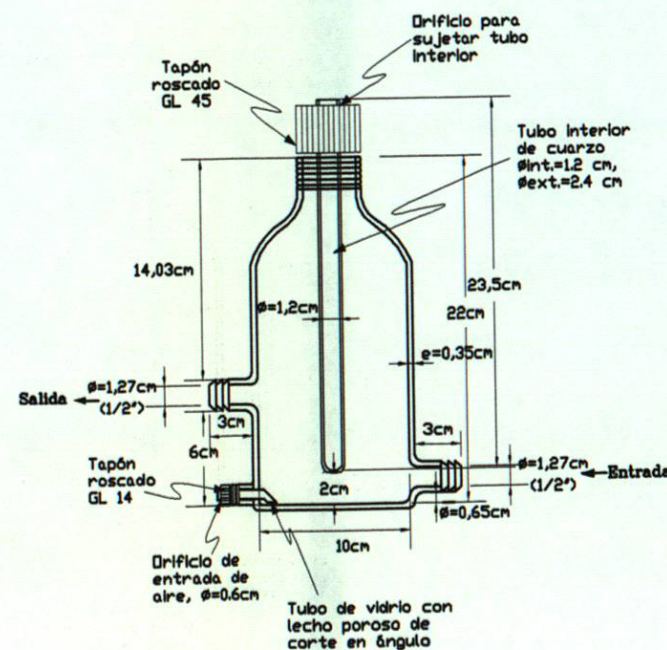
VISTA LATERAL DERECHA DEL MUEBLE DE SOPORTE
ESCALA 1:10

LISTA DE MATERIAL QUE CONFORMAN LOS COMPONENTES DEL SISTEMA DUAL

SIMBOLOGÍA	DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE	UNIDAD	CANTIDAD
A	Bomba de agua de voluta semisumergible con impulsor	Pieza	1
B	Tanque de alimentación de flujo	Pieza	1
C	Bomba para inyección de aire	Pieza	1
D	Válvula de control de aire de 4 salidas	Pieza	1
E	Soporte para inclinación de ángulo del reactor solar	Pieza	1
F	Concentrador parabólico	Pieza	1
G	Reactor solar	Pieza	1
H	Manguera para alimentación de flujo de aire	Metro	6
I	Termómetro de mercurio	Pieza	2
J	Soporte de madera	Pieza	7
K	Base de madera para soporte del reactor solar	Pieza	1
L	Tapones roscado con empaque de silicona	Pieza	12
M	Muestreador	Pieza	1
N	Válvula de esfera de 1/4"	Pieza	5
O	Reactor de tubos concéntricos	Pieza	1
P	Parrilla de agitación magnética	Pieza	1
Q	Manguera flexible de uso rudo de 3/8"	Metro	15
R	Conexión tipo T hembra de 1/4"	Pieza	2
S	Válvula de aguja de 1/4"	Pieza	1
T	Jaladera	Pieza	4
U	Válvula de tres vías	Pieza	1
V	Conexión macho con espiga de 3/8" x 1/4"	Pieza	21
W	Rueda giratoria	Pieza	4



DETALLE 1
REACTOR SOLAR
ESCALA 1:7.5



DETALLE 2
REACTOR DE TUBOS CONCÉNTRICOS
ESCALA 1:5

U.A.N.L.	DISEÑO DEL SISTEMA DUAL
F.I.C.	PLANO DE DETALLES
	DIBUJO: J.F.C. MAYO 2009
	ESC: INDICADA Anexo 3b 2/2

Resumen Autobiográfico

Janeth Flores Castillo

Candidata para el grado de Maestro en Ciencias con especialidad en

Ingeniería Ambiental

Título de la tesis: SISTEMA FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA: DISEÑO Y FUNCIONALIZACIÓN DEL REACTOR SOLAR.

Campo o ramo profesional: Ingeniería Ambiental.

Lugar y fecha de nacimiento: Monterrey, N.L., 18 de septiembre de 1977.

Nombre de los padres: José de Jesús Flores Solís e Irma Castillo Castellón.

Estudios:

1994 – 1999 Ingeniero Civil
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León
Titulada

Experiencia Profesional:

- Asistente de investigación (tesista).
Departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil, UANL.
Jefe de Departamento: Dra. Leticia M. Torres Guerra.
Febrero 2008 a la fecha.

- Auxiliar de proyectos (Apoyo en la realización de proyectos de Ingeniería hidráulica y ambiental).
Subdirección de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil, UANL.
Junio 2004-14 de Septiembre 2007.
- Ingeniero de Proyectos (Desarrollo de proyectos de drenaje pluvial y modelación hidrológica de la zona metropolitana de Monterrey).
SEDUOP. Dirección de Fomento Urbano. Proyecto SIMAP (Sistema Integral de Manejo de Aguas Pluviales), Gobierno del Estado de Nuevo León.
Noviembre 2000 - julio 2002 y de abril-septiembre-2003.
- Residente de Obra (Dirección en la construcción de residencias).
Empresa: Edificaciones y Construcciones SALTOR.
Abril-Septiembre-2000.
- Cadista (Realización de croquis vehiculares para la sincronización de semáforos-SINTRAM).
Consorcio SEMEX-América Latina, SC 1.
Febrero-Marzo-2000.

Trabajos presentados en congresos:

- 1. Sistema solar de depuración de aguas residuales.** J. Flores-Castillo, A.A. Zaldivar-Cadena, L.M. Torres-Martínez, V. Rodríguez-González, XI Congreso Mexicano de Catálisis que se celebrará del 2 al 5 de junio de 2009 en la ciudad de Ensenada, B. C.
- 2. Solar photocatalytic reactor design for textile wastewater treatment.** J. Flores-Castillo, A.A. Zaldivar-Cadena, L.M. Torres-Martínez, V. Rodríguez-González, celebrado del 2 al 5 de febrero de 2009 en el CIMAV de la ciudad de Chihuahua.
- 3. Primer Foro Internacional "Materiales Alternativos: Retos y aplicaciones en la Ingeniería Civil para la mejora del medio ambiente.** Exhibición del sistema fotocatalítico en el evento celebrado el día 22 de septiembre de 2008 en la Facultad de Ingeniería Civil, UANL.
- 4. Solar photocatalytic reactor design for textile wastewater treatment.** J. Flores-Castillo, A.A. Zaldivar-Cadena, L.M. Torres-Martínez, V. Rodríguez-González, XVII International Materials Research Congress celebrado del 12 al 21 de agosto de 2008 en la ciudad de Cancún.

